



UFSM

Dissertação de Mestrado

**ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO
AQUECIDO NA CHAMA E AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS
PARA DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS E NÍQUEL EM COQUE DE
PETRÓLEO**

Cezar Augusto Bizzi

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO
AQUECIDO NA CHAMA E AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS
PARA DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS E NÍQUEL EM COQUE DE
PETRÓLEO**

por

Cezar Augusto Bizzi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2009

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM TUBO AQUECIDO NA
CHAMA E AMOSTRAGEM DIRETA DE SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE
MANGANÊS E NÍQUEL EM COQUE DE PETRÓLEO**

elaborada por

CEZAR AUGUSTO BIZZI

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Érico Marlon de Moraes Flores - Orientador (UFSM-RS)

Ricardo Jorgensen Cassella (UFF-RJ)

Edson Irineu Müller (UFSM-RS)

Santa Maria, 28 de Julho 2009

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria e ao **Setor de Química Industrial e Ambiental (LAQIA)** pela possibilidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pela orientação neste trabalho, pela confiança, pelo exemplo de profissionalismo, pelo convívio, pela amizade e, principalmente, pela oportunidade de desenvolver este trabalho no LAQIA.

Ao Profs. Drs. **Ricardo J. Cassella e Edson I. Müller**, pela participação na banca examinadora e pelas valiosas sugestões que contribuíram para esta dissertação.

Ao Prof. Dr. **José Neri G. Paniz**, pelo auxílio indispensável no decorrer deste trabalho, bem como pela amizade, pelo convívio e pelo exemplo profissional.

Ao Prof. Dr. **Valderi L. Dressler** pela contribuição durante o desenvolvimento das atividades de mestrado, por sua co-orientação, amizade e exemplo profissional.

Aos Profs. Drs. **Juliano S. Barin e Márcia F. Mesko**, pelo incentivo e paciência demonstrados no início de meu mestrado.

Aos amigos do LAQIA do Departamento de Química da UFSM, pelo convívio, amizade e colaboração. Em especial, ao **Fábio A. Duarte, ao Luiz Frederico Rodrigues e a Paola A. Mello**, pela colaboração direta na execução deste trabalho.

Ao **Ademir e Valéria** da secretaria do PPGQ, pela disponibilidade e atenção demonstradas durante a execução deste trabalho.

A **Paola**, por estar sempre ao meu lado, em todos os momentos e sob qualquer circunstância.

Em especial, agradeço as pessoas que, mais uma vez, mostraram que eu sempre terei em quem confiar: **meu pai Cezar, minha mãe Rosa e minha irmã Ingrid**.

***“Nem tão longe que eu não possa ver;
Nem tão perto que eu possa tocar;
Nem tão longe que eu não possa crer que um dia chego lá;
Nem tão perto que eu possa acreditar que o dia já chegou.”***

Humberto Gessinger

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xvii</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>xviii</i>
RESUMO	<i>xx</i>
ABSTRACT	<i>xxi</i>
1. INTRODUÇÃO	<i>1</i>
2. REVISÃO DA LITERATURA	<i>4</i>
2.1. O COQUE DE PETRÓLEO	<i>4</i>
2.2. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM COQUE DE PETRÓLEO	<i>5</i>
2.2.1. Procedimentos empregados para a decomposição do coque de petróleo	<i>7</i>
2.2.1.1. Decomposição por via úmida	<i>7</i>
2.2.1.2. Decomposição por combustão	<i>9</i>
2.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	<i>11</i>
2.3.1. Sistemas de atomização de elevada sensibilidade para AAS	<i>11</i>
2.3.2. Utilização de sistemas com tubo aquecido na chama para atomização e sistemas alternativos de introdução de amostra em F AAS.....	<i>12</i>
2.3.3. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica (SS-AAS)	<i>21</i>
2.3.3.1. Preparo de amostras para SS-AAS.....	<i>22</i>

2.3.3.2. Calibração para análise elementar por SS-AAS.....	24
2.3.4. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama (SS-F AAS)	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. INSTRUMENTAÇÃO	35
3.2. REAGENTES	38
3.3. AMOSTRAS	39
3.4. PROCEDIMENTOS DE DESCONTAMINAÇÃO	39
3.5. PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO	40
3.5.1. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	40
3.5.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	41
3.6. PROCEDIMENTO PROPOSTO PARA ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS POR SS-FF-AAS	42
3.6.1. Preparo dos comprimidos	44
3.6.2. Estudo do modelo da cela de quartzo utilizado no sistema de atomização.....	45
3.6.3. Estudo da estequiometria da chama mais adequada para a determinação de Mn e Ni por SS-FF-AAS	46
3.6.4. Avaliação da vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto	46
3.6.5. Otimização da posição do êmbolo durante a queima da amostra	47
3.6.6. Estudo da massa de grafite utilizada como carregador da solução de referência utilizada para calibração	47
3.6.7. Estudo da faixa linear de trabalho e calibração do sistema SS-FF-AAS com solução de referência para a determinação de Mn e Ni.....	48
3.6.8. Estudo da faixa de massa de amostra utilizada para determinação de Mn e Ni em coque de petróleo por SS-FF-AAS.....	48

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
4.1. DETERMINAÇÃO DE Mn E Ni EM COQUE DE PETRÓLEO APÓS DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	51
4.1.1. Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	51
4.1.2. Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas (MIC)	53
4.1.3. Determinação de Mn e Ni por ICP-MS e ICP OES	54
4.2. AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SISTEMA SS-FF-AAS PARA A DETERMINAÇÃO DE Mn E Ni	56
4.2.1. Estudo do modelo da cela de quartzo utilizado no sistema de atomização	57
4.2.2. Estudo da estequiometria da chama mais adequada para a determinação de Mn e Ni por SS-FF-AAS.....	59
4.2.3. Avaliação da vazão de oxigênio mais adequada para o sistema proposto	64
4.2.4. Otimização da posição do êmbolo durante a queima da amostra.....	69
4.2.5. Estudo da massa de grafite utilizada como carregador da solução de referência utilizada para calibração.....	74
4.3. DETERMINAÇÃO DE Mn E Ni NAS AMOSTRAS DE COQUE DE PETRÓLEO POR SS-FF-AAS	77
4.3.1. Estudo da faixa linear e calibração do sistema SS-FF-AAS com solução de referência para determinação de Mn e Ni	77
4.3.2. Estudo da faixa de massa de amostra utilizada para a determinação de Mn e Ni em coque de petróleo por SS-FF-AAS	81
4.3.3. Validação dos resultados obtidos por SS-FF-AAS.....	86
4.3.4. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	90
4.3.5. Parâmetros de mérito.....	91
5. CONCLUSÕES	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação do LPAT em forma de “T”, com atomizador estreito (adaptado da ref. 98).....	13
Figura 2.	Sistema “copo de Delves” (adaptado da ref. 37)	14
Figura 3.	Adaptação do sistema “copo de Delves” com a) vista superior da interface HPLC-F AAS, b) vista frontal da interface HPLC-F AAS e c) em detalhe, a espiral de platina utilizada para transportar a amostra (adaptado da ref. 43)	15
Figura 4.	Sistema de aprisionamento e pré-concentração de átomos <i>in situ</i> (adaptado da ref. 98).....	15
Figura 5.	Sistema <i>slotted tube atom trap</i> (adaptado da ref. 98).....	17
Figura 6.	Sistema BIFF-AAS (adaptado da ref. 54)	18
Figura 7.	Sistema TS-FF-AAS (adaptado da ref. 56).....	20
Figura 8.	Sistema MIC-FF-AAS (adaptado da ref. 12).....	21
Figura 9.	Sistema de amostragem de sólidos utilizando um motor elétrico para introdução de amostras na base do queimador (adaptado da ref. 33).....	26
Figura 10.	Sistema de amostragem de sólidos utilizando <i>iron screw rod technique</i> (adaptado da ref. 62).....	27
Figura 11.	Sistema de amostragem de sólidos por a) <i>laser and flame</i> (adaptado da ref. 71) e b) arco elétrico (adaptado da ref. 69)	28
Figura 12.	Sistema de amostragem de sólidos utilizando um tubo de grafite para vaporização da amostra sólida e posterior determinação por F AAS (adaptado da ref. 68).....	29

Figura 13. Sistema de SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas (adaptado da ref. 20)	29
Figura 14. Sistema de SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas com a) atomização em cela de quartzo posicionada diretamente sobre a chama do queimador (adaptado da ref. 28) e b) adaptação do sistema para determinação de Hg (adaptado da ref. 94).....	30
Figura 15. Sistema de vaporização eletrotérmica de amostras sólidas a) diretamente sobre a chama de um queimador móvel e b) introdução dos vapores da amostra através da câmara de nebulização (adaptado da ref. 21)	31
Figura 16. Sistema utilizando tubo de grafite posicionado sobre a chama para atomização (adaptado da ref. 3).....	32
Figura 17. Sistema para SS-F AAS com aspiração da amostra pulverizada diretamente em um tubo de quartzo aquecido na chama (adaptado da ref. 46)	33
Figura 18. Sistema para SS-F AAS, com vaporização e atomização da amostra encapsulada na chama de um espectrômetro (adaptado da ref. 32).....	34
Figura 19. Amostra de coque de petróleo, em forma de comprimido, para a decomposição por MIC	42
Figura 20. Cela de quartzo utilizada no sistema SS-FF-AAS: a) vista parcial do sistema e b) ilustração da cela de quartzo e do êmbolo de quartzo posicionados sobre o queimador.....	43
Figura 21. Tubo de introdução da amostra com a) abertura onde a amostra é colocada, b) o êmbolo que empurra a amostra e c) em destaque, são ilustrados os componentes de quartzo do sistema em estudo	44
Figura 22. Prensa de aço-inox utilizada para a produção dos comprimidos.....	45

- Figura 23.** Vista lateral do tubo inferior e superior da cela de quartzo, utilizado no sistema SS-FF-AAS proposto, com a) foto e b) ilustração..... 45
- Figura 24.** Modelo de cela de quartzo com a) tubo de 4 cm e 7 cm, b) tubo superior com fenda inferior e c) tubo superior sem fenda inferior..... 46
- Figura 25.** Posição do êmbolo, em relação ao local onde a amostra de coque de petróleo é queimada, com distância de a) 0,5 cm, b) 1 cm, c) 1,5 cm e d) 2 cm..... 47
- Figura 26.** Fluxograma dos procedimentos estudados para a determinação de Mn e Ni em coque de petróleo 50
- Figura 27.** Aspecto dos digeridos de coque de petróleo a) após decomposição sob média pressão utilizando água régia e b) após o procedimento de decomposição sob média pressão utilizando HNO₃. 52
- Figura 28.** Coque de petróleo após decomposição sob alta pressão da amostra com a) 400 mg e programa de decomposição de 70 min, b) 200 mg e programa de decomposição de 50 min e c) 200 mg e programa de decomposição de 70 min 53
- Figura 29.** Aspecto final para o digerido por MIC para 250 mg de coque de petróleo 54
- Figura 30.** a) Cela de quartzo com tubo superior com fenda e largura de 7 cm e b) cela de quartzo posicionada sobre o queimador 58
- Figura 31.** Aspecto da cela de quartzo após 750 h com a chama ligada (é possível observar o desgaste nas extremidades do tubo de atomização)..... 58
- Figura 32.** Influência da estequiometria da chama sobre a m_0 na determinação de Mn. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque de petróleo e 1 μ g de Mn como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A vazão de O₂ foi de 0,5 l min⁻¹ e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo 61

- Figura 33.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Mn com chama: 430 + 100 l h⁻¹ de ar + acetileno para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 700 + 100 l h⁻¹ de ar + acetileno para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 700 + 80 l h⁻¹ de ar + acetileno para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo. As medições foram feitas com 0,5 l min⁻¹ de O₂, êmbolo posicionado a 1 cm da cela de quartzo e 20 mg de grafite como carregador da solução de referência (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada) 62
- Figura 34.** Influência da estequiometria da chama sobre a m₀ na determinação de Ni. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque de petróleo e 1 µg de Ni como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A vazão de O₂ foi de 0,5 l min⁻¹ e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo 63
- Figura 35.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Ni com chama: 430 + 100 l h⁻¹ de ar + acetileno para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 700 + 100 l h⁻¹ de ar + acetileno para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 700 + 80 l h⁻¹ de ar + acetileno para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo. As medições foram feitas com 0,5 l min⁻¹ de O₂, êmbolo posicionado a 1 cm da cela de quartzo e 20 mg de grafite como carregador da solução de referência (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada) 64
- Figura 36.** Influência da vazão de O₂ sobre a m₀ na determinação de Mn. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque e 1 µg de Mn como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A chama utilizada foi de 430 + 100 l h⁻¹ (ar + acetileno) e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo 66

- Figura 37.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Mn com vazão de O₂: 0,5 l min⁻¹ para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 0,75 l min⁻¹ para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 1,0 l min⁻¹ para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo. As medições foram feitas com chama 430 + 100 l h⁻¹ (ar + acetileno), êmbolo posicionado a 1,0 cm da cela de quartzo e 20 mg de grafite como carregador da solução de referência (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada)..... 67
- Figura 38.** Influência da vazão de O₂ sobre a m₀ na determinação de Ni. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque e 1 µg de Ni como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A chama utilizada foi de 430 + 100 l h⁻¹ (ar + acetileno) e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo 68
- Figura 39.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Ni com vazão de O₂: 0,5 l min⁻¹ para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 0,75 l min⁻¹ para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 1 l min⁻¹ para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo. As medições foram feitas com chama 430 + 100 l h⁻¹ (ar + acetileno), êmbolo posicionado a 1 cm da cela de quartzo e 20 mg de grafite como carregador da solução de referência (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada)..... 69
- Figura 40.** Influência da posição do êmbolo de quartzo sobre a m₀ na determinação de Mn. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque e 1 µg de Mn como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A chama utilizada foi de 430 + 100 l h⁻¹ (ar + acetileno) e vazão de 0,5 l min⁻¹ de O₂ 70

- Figura 41.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Mn com êmbolo posicionado em: 0,5 cm para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 1 cm para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 1,5 cm para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo; 2 cm para g) solução de referência e h) amostra de coque de petróleo (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada) 71
- Figura 42.** Influência da posição do êmbolo de quartzo sobre a m_0 na determinação de Ni. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque e $1 \mu\text{g}$ de Ni como solução de referência transportada sobre um comprimido de grafite (20 mg). A chama utilizada foi de $430 + 100$ (ar + acetileno) e vazão de $0,5 \text{ l min}^{-1}$ de O_2 72
- Figura 43.** Perfil do sinal de absorção atômica (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de Ni com êmbolo posicionado em: 0,5 cm para a) solução de referência e b) amostra de coque de petróleo; 1 cm para c) solução de referência e d) amostra de coque de petróleo; 1,5 cm para e) solução de referência e f) amostra de coque de petróleo; 2 cm para g) solução de referência e h) amostra de coque de petróleo (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada) 73
- Figura 44.** Influência da massa do comprimido de grafite utilizada como carregador da solução de referência aquosa sobre a m_0 na determinação de Mn. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque de petróleo e $1 \mu\text{g}$ de Mn como solução de referência. A chama utilizada foi de $430 + 100 \text{ l h}^{-1}$ (ar + acetileno), vazão de $0,5 \text{ l min}^{-1}$ de O_2 e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo; (- - -) intervalo que compreende o desvio padrão do valor obtido para m_0 da amostra de coque de petróleo 75
- Figura 45.** Influência da massa do comprimido de grafite utilizada como carregador da solução de referência aquosa sobre a m_0 na determinação de Ni. As medições foram feitas com 20 ± 5 mg de coque de petróleo e $1 \mu\text{g}$ de Ni como solução de referência. A chama utilizada foi de $430 + 100 \text{ l h}^{-1}$ (ar + acetileno), vazão de $0,5 \text{ l min}^{-1}$ de O_2 e o êmbolo foi posicionado a 1 cm da cela de quartzo; (- - -) intervalo que compreende o desvio padrão do valor obtido para m_0 da amostra de coque de petróleo 76

- Figura 46.** Perfil do sinal de absorção atômica para solução de referência (—) e amostra sólida (—) e sinal de fundo (—) obtido na determinação de: a) Mn em solução de referência (Mn: 1,0 µg; Abs. int.: 0,238 s; m_0 : 18,5 ng) e amostra de coque de petróleo (amostra: 15 mg; Mn: 1,3 µg; Abs. int.: 0,310 s; m_0 : 18,3 ng) e b) Ni em solução de referência (Ni: 2,5 µg; Abs. int.: 0,770 s; m_0 : 14,3 ng) a amostra de coque de petróleo (amostra: 22,9 mg; Ni: 3,2 µg; Abs. int.: 0,958 s; m_0 : 14,7 ng); (Sol. ref. = solução de referência; Abs. int. = absorvância integrada). 77
- Figura 47.** Estudo da resposta linear do Mn em solução aquosa; (●) medições dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Mn; (—) reta obtida através das medições da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados; (- - -) limite da faixa linear 78
- Figura 48.** Curva analítica com solução de referência aquosa (●) para determinação de Mn em coque de petróleo..... 79
- Figura 49.** Estudo da resposta linear do Ni em solução aquosa; (▲) medições dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Ni; (—) reta obtida através das medições da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados; (- - -) limite da faixa linear 80
- Figura 50.** Curva analítica com solução de referência aquosa (▲) e com CRM NIST 2718 (●) para determinação de Ni em coque de petróleo..... 81
- Figura 51.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de Mn em coque de petróleo no sistema SS-FF-AAS: (●) representa uma medida da amostra..... 82
- Figura 52.** Determinação de Mn nas amostras de coque de petróleo. a) Coque 2: média = $91,6 \pm 5,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 6). b) Coque 5: média = $67,7 \pm 5,9 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7). c) Coque 6: média = $51,7 \pm 3,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 9). Coque 7: média = $35,7 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 6)..... 83

- Figura 53.** Influência da massa de amostra introduzida no atomizador para determinação de Ni em coque de petróleo no sistema SS-FF-AAS: (▲) representa uma medida da amostra..... 84
- Figura 54.** Determinação de Ni nas amostras de coque de petróleo. a) Coque 2: média = $153,2 \pm 6,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 6). b) Coque 3: média = $144,3 \pm 7,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 5). c) Coque 4: média = $154,4 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 8). d) Coque 5: média = $156,5 \pm 9,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 9). e) Coque 6: média = $164,8 \pm 6,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 4). f) Coque 7: média = $149,3 \pm 5,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 5)..... 85
- Figura 55.** Determinação de Ni no CRM NIST 2718 (●): média = $134,7 \pm 4,7$ (n = 14)..... 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Condições operacionais para as determinações de Mn e Ni por ICP-MS.....	36
Tabela 2.	Condições operacionais para as determinações de Mn e Ni por ICP OES.....	37
Tabela 3.	Programa de aquecimento utilizado para a descontaminação da grafite.....	40
Tabela 4.	Programa de aquecimento utilizado para a decomposição das amostras de coque de petróleo por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	41
Tabela 5.	Massa de analito adicionada ao comprimido de grafite para obtenção da faixa linear e curva analítica de Mn e Ni para SS-FF-AAS	48
Tabela 6.	Concentração (média \pm desvio padrão) de Mn e Ni na amostra Coque 1, CRM NIST 2718 e NIST 1635, determinado por ICP-MS e ICP OES após decomposição por via úmida e por MIC.	55
Tabela 7.	Condições operacionais otimizadas para quantificação de Mn e Ni em coque de petróleo	76
Tabela 8.	Parâmetros das curvas de calibração obtidos com solução de referência e CRM de Ni para a determinação de Mn e Ni em coque de petróleo por SS-FF-AAS	81
Tabela 9.	Resultados obtidos para Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em coque de petróleo e CRM NIST 1635, com determinação por ICP-MS, ICP OES e SS-FAAS.....	87
Tabela 10.	Resultados obtidos para Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em coque de petróleo e CRM NIST 2718, com determinação por ICP-MS, ICP OES e SS-FAAS.....	88
Tabela 11.	LD e LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos para Mn e Ni em coque de petróleo pelo sistema SS-FF-AAS proposto, por ICP-MS e ICP OES.....	90
Tabela 12.	LD obtido para Mn e Ni com diferentes técnicas de determinação.....	91
Tabela 13.	Parâmetros de mérito do procedimento SS-FF-AAS proposto	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
2. CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*.
3. CV AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês *cold vapor generation atomic absorption spectrometry*.
4. DSS-GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com amostragem direta de sólidos, do inglês *direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
5. ET AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês *electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*.
6. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*.
7. FF-AAS, espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama, do inglês *flame furnace atomic absorption spectrometry*.
8. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*.
9. HCL, lâmpada de cátodo oco, do inglês *hollow cathode lamp*.
10. HG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*.
11. HPLC, cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *high-performance liquid chromatography*.
12. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*.
13. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*.
14. IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*.
15. LPAT, tubo de absorção com caminho óptico longo, do inglês *long path absorption tube*.
16. LC-MS, cromatografia à líquido acoplada à espectrometria de massa, do inglês *liquid chromatography coupled mass spectrometry*.

17. LD, limite de detecção.
18. LQ, limite de quantificação.
19. MIC, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*.
20. MIC-FF-AAS, combustão iniciada por micro-ondas com espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama, do inglês *microwave-induced combustion flame furnace atomic absorption spectrometry*.
21. m_0 , massa característica.
22. NIST, do inglês *National Institute of Standards and Technology*.
23. P. A., para análise.
24. PFA, perfluoralcóxido.
25. ppb, parte por bilhão.
26. ppm, parte por milhão.
27. ppt, parte por trilhão.
28. PTFE, politetrafluoretileno.
29. SS-AAS, espectrometria de absorção atômica com amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling atomic absorption spectrometry*.
30. SS-F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama e amostragem direta de sólidos, do inglês *solid sampling flame atomic absorption spectrometry*.
31. SS-FF-AAS, espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem direta de sólidos, do inglês *solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry*.
32. STAT, tubo com fenda para trapeamento de átomos, do inglês *slotted tube atom trap*.
33. TS-FF-AAS, do inglês *thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*.
34. v/v, volume por volume.
35. WCAT, do inglês *water-cooled atom trap*.
36. WDXRF, espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda, do inglês *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*.
37. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*.

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um sistema de espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem direta de sólidos (SS-FF-AAS) para a determinação de Mn e Ni em amostras de coque de petróleo. O sistema proposto para amostragem direta de sólidos foi construído em quartzo, com dois tubos perpendicularmente sobrepostos, em forma de "T", adaptado a um espectrômetro de absorção atômica, com chama ar + acetileno, empregando um queimador do tipo monofenda e corretor de fundo com lâmpada de deutério. A amostra, na forma de comprimidos de até 62 mg, foi introduzida na cela de quartzo com o auxílio de um êmbolo de quartzo. Ao atingir a região da cela posicionada sobre o queimador, na presença de O₂, a amostra entra em combustão e os vapores gerados são carregados até o tubo superior, onde ocorre o processo de absorção atômica.

A calibração foi feita utilizando solução de referência aquosa transportada sobre comprimidos de grafite de alta pureza e, também, com diferentes massas de material de referência certificado (CRM) de coque de petróleo. Os resultados obtidos para Mn e Ni empregando o sistema SS-FF-AAS apresentaram concordância superior a 96% em comparação com resultados obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado após decomposição das amostras por via úmida assistida por radiação micro-ondas (sistema de alta pressão) e por combustão iniciada por micro-ondas. Adicionalmente, a concordância para Mn e Ni em CRM (carvão e coque de petróleo) foi de $96,3 \pm 8,7\%$ e $98,2 \pm 3,0\%$, respectivamente. O desvio padrão relativo foi inferior a 9% para ambos os elementos. A massa característica obtida foi de $18,3 \pm 1,8$ ng para Mn e de $14,7 \pm 1,4$ ng para Ni e o limite de detecção foi de 0,64 e 0,82 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mn e Ni, respectivamente. A frequência de determinações foi de 9 amostras por hora, incluindo as etapas de secagem, pesagem e prensagem. Desta forma, o sistema SS-FF-AAS proposto mostrou-se uma boa alternativa para determinação de Mn e Ni em coque de petróleo, agregando rapidez, precisão e exatidão.

ABSTRACT

Author: Cezar Augusto Bizzi

Adviser: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

Title: Solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry for manganese and nickel determination in petroleum coke

A solid sampling flame furnace atomic absorption spectrometry (SS-FF-AAS) system was developed in this work for Mn and Ni determination in petroleum coke. The proposed solid sampling system was made in quartz, with two perpendicular tubes (T-shaped tube), adapted on the burner. Determination was made using an atomic absorption spectrometer with deuterium background corrector, using an air + acetylene flame and a single slot burner. Sample pellets up to 62 mg were introduced into the quartz device cell with a movable hollow quartz piston. When the sample pellet reaches the end of quartz cell, in the presence of oxygen flow, it quickly burns and the combustion products are transferred to the upper slot tube where the absorption atomic process happens.

Calibration step was performed using aqueous standards applied directly on high purity graphite pellets and different masses of petroleum coke certified reference material (CRM). The results obtained for Mn and Ni using proposed SS-FF-AAS were compared to those obtained by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry after sample decomposition step by microwave assisted acid digestion (high pressure) and microwave induced combustion resulting in agreement higher than 96%. In addition, the agreement for Mn and Ni in CRM (coal and petroleum coke) was $96.3 \pm 8.7\%$ and $98.2 \pm 3.0\%$, respectively. The relative standard deviation was lower than 9% for both analytes. Characterist masses were 18.3 ± 1.8 ng for Mn and 14.7 ± 1.4 ng for Ni and limit of detection were 0.64 and $0.82 \mu\text{g g}^{-1}$ for Mn and Ni, respectively. The throughput was 9 determinations per hour, including drying, weighing and pressing. The proposed SS-FF-AAS system can be applied for Mn and Ni determination in petroleum coke, combining high sample throughput, precision and accuracy.

1. INTRODUÇÃO

O coque é um derivado sólido obtido, normalmente, a partir do processamento térmico de frações do petróleo não destiláveis, sendo constituído majoritariamente por carbono.⁵³ Diversos metais podem estar presentes no coque de petróleo como contaminantes, os quais prejudicam seu desempenho quando empregado em processos industriais.¹²⁵ A utilização de coque de petróleo pela indústria requer um controle rigoroso de seus contaminantes e a determinação de elementos em baixas concentrações pode ser feita através de técnicas como a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS),⁷ a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES),⁸ e a espectrometria de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF).⁹

Avanços instrumentais importantes foram feitos, nos últimos anos, no sentido de melhorar o desempenho e os limites de detecção de técnicas espectrométricas. Entretanto, para a maioria delas, é necessário que a amostra seja introduzida na forma de solução, o que requer uma etapa de solubilização envolvendo, normalmente, uma etapa prévia de decomposição.^{99,133}

Dentre todas as operações analíticas, a etapa de preparo da amostra tem sido considerada a mais crítica, uma vez que nesta etapa são cometidos mais erros e é a que consome mais tempo, envolvendo maior custo.⁸² Adicionalmente, nesta etapa pode haver a contaminação da amostra, assim como a perda de analito por volatilização. Ainda, os ácidos concentrados, comumente utilizados para a decomposição, podem aumentar os riscos ao analista e implicam em uma etapa adicional para o tratamento dos resíduos gerados.¹⁷ Cabe destacar que o

⁵³ GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 67-81.

¹²⁵ SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 351-362.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, 2002.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, 2003.

⁹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, 1999.

⁹⁹ MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 193-233.

¹³³ TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

⁸² KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 1-12.

¹⁷ BELARRA *et al.*; *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

procedimento de preparo pode se tornar crítico para amostras, como o coque de petróleo, que se caracteriza por ser relativamente resistente ao ataque químico com ácidos, o que pode comprometer a eficiência da etapa de decomposição.^{23,38}

Sob este aspecto, a análise de amostras sólidas pode ser uma alternativa, uma vez que elimina a maioria dos procedimentos de preparo, assim como grande parte dos inconvenientes agregados a esta etapa. Seu emprego, associado às técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS), permite minimizar as fontes de contaminação e não necessita de diluição da amostra, aumentando a massa de amostra introduzida no atomizador (melhor eficiência de amostragem) e, como consequência, resultando em um melhor limite de detecção (LD),^{83,118} tornando atrativa esta forma de introdução de amostra para técnicas de AAS.⁶⁵

A F AAS é a técnica de espectrometria atômica mais disponível em laboratórios analíticos. No entanto, possui limitações que comprometem a sensibilidade e o LD, o que implica em sua inaplicabilidade para amostras com metais em concentrações mais baixas, na ordem de $\mu\text{g g}^{-1}$.⁹⁸ Além disso, a determinação de metais por F AAS fica restrita às amostras que sejam suscetíveis aos procedimentos de decomposição, uma vez que a amostra é, geralmente, introduzida no equipamento na forma de solução.¹⁴¹ Buscando alternativas para contornar estes inconvenientes, diversos trabalhos tem sido desenvolvidos para melhorar os limites de detecção e a eficiência de amostragem, possibilitando a análise de amostras na forma sólida.^{33,61,94,97,145}

Baseado nos pressupostos acima, o sistema de determinação por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama e amostragem direta de sólidos (SS-FF-AAS) foi aplicado no presente trabalho com o intuito de aliar a elevada eficiência de amostragem obtida através da amostragem direta de sólidos com a sensibilidade obtida pelo confinamento atômico através da utilização de um tubo aquecido como ambiente de atomização. Para demonstrar a potencialidade do

²³ BEZUR, L.; VARGA, L.; *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

³⁸ DUYCK *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 939-951.

⁸³ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 1-19.

¹¹⁸ RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1450-1475.

⁶⁵ HORNING, M.; KRIVAN, V.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1177-1191.

⁹⁷ MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z.; *Spectrosc. Lett.* 39 (2006) 755-768.

¹⁴¹ WELZ, B.; *Spectrochim Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

³³ COUDERT, M.; VERGNAUD, J. M.; *Anal. Chem.* 42 (1970) 1303-1304.

⁶¹ GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Chem. Geol.* 8 (1971) 131-137.

⁹⁴ MAGALHÃES *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1231-1234.

⁹⁸ MATUSIEWICZ, H.; *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

¹⁴⁵ WILLIS, J. B.; *Anal. Chem.* 47 (1975) 1752-1758.

sistema proposto para SS-FF-AAS, esta técnica foi aplicada para a determinação de contaminantes em amostras de difícil decomposição, exemplificado aqui pela determinação de Mn e Ni em coque de petróleo. A exatidão do procedimento proposto foi avaliada pelo emprego de material de referência certificado (CRM) sólido, bem como por comparação dos resultados obtidos por ICP OES e ICP-MS, após decomposição das amostras de coque de petróleo por via úmida assistida por radiação micro-ondas e por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC).

2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo é dedicada à descrição do uso da amostragem direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama. Em um primeiro momento, serão discutidos os principais aspectos relacionados aos procedimentos de preparo de amostras utilizados para a decomposição de coque de petróleo e determinação de contaminantes, em especial de manganês e níquel. Em seguida, serão abordados os aspectos relacionados à espectrometria de absorção atômica com chama aliada a amostragem direta de sólidos.

2.1. O COQUE DE PETRÓLEO

Por definição, o coque de petróleo é um resíduo sólido carbonáceo originado do processamento térmico de frações pesadas do petróleo, que tem como principal característica o elevado teor de carbono.^{5,125} A composição geral do coque de petróleo varia, normalmente, em torno de 85 a 95% de carbono, 0,5 a 1% de cinzas, cerca de 3% de enxofre, 2 a 4% de água e 7 a 10% de matéria volátil (volatilização até 600 °C).⁶ Dependendo do processo utilizado, das condições de operação (principalmente da temperatura) e das propriedades da matéria-prima, podem ser obtidos diferentes tipos de coque de petróleo. O coque “verde” (do inglês, *green petroleum coke*), obtido diretamente após o processamento do petróleo, é utilizado como combustível e contém hidrocarbonetos de peso molecular elevado, resultante do acúmulo de produtos de reações de carbonização incompletas. O coque utilizado para a produção de ânodos de células eletrolíticas na indústria do alumínio e de eletrodos utilizados na indústria do aço precisa ser calcinado a temperaturas elevadas, em torno de 1000 a 1400 °C, para a carbonização completa e para a

⁵ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, 1996.

¹²⁵ SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 351-362.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4421-94, 1994.

redução de compostos voláteis para níveis inferiores a 0,5%.⁵³ O coque pode ser obtido no processo de coqueamento aplicado ao resíduo de vácuo, em temperaturas de aproximadamente 480 a 500 °C, através de reações de craqueamento e polimerização.¹²⁵ Dentre os principais usos do coque de petróleo destacam-se a indústria do aço e do alumínio, que requerem carbono de alta pureza e baixo teor de enxofre. Ainda, este pode ser usado diretamente como fonte de carbono para a manufatura de fósforo elementar, na produção de abrasivos à base de carbetos de silício, na síntese do carbetos de cálcio (utilizado na fabricação de acetileno) e na manufatura de grafite.^{53,124}

A concentração de metais deve ser baixa como, por exemplo, para Ni, a concentração deve estar situada em níveis inferiores a 300 ppm.⁵³ Concentrações mais elevadas de metais, como Mn e Ni, no coque de petróleo exerce efeitos danosos sobre catalisadores utilizados em processos industriais, principalmente por modificar sua seletividade. Sobretudo, o teor de metais no coque de petróleo é um fator determinante para a adequabilidade deste aos processos nos quais é utilizado.¹²⁵

2. 2. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM COQUE DE PETRÓLEO

A utilização de coque de petróleo pela indústria requer um monitoramento rigoroso de seus contaminantes. Dentre os elementos que precisam ser determinados pode-se citar: Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, S, Si, Ti, V e Zn. A determinação de elementos em baixas concentrações em coque de petróleo pode ser feita através de diferentes procedimentos, conforme normatizado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Na metodologia prevista na norma ASTM D-5056,⁷ a determinação de metais em coque de petróleo (Al, Ca, Fe, Na, Ni, Si e V) é feita por F AAS. A amostra é seca a, aproximadamente, 110 °C e é peneirada até tamanho de partícula inferior a 75 µm. Posteriormente, cerca de 10 g de amostra são preparados por fusão com tetraborato de lítio, em forno mufla, com temperaturas de até 925 °C, durante cerca de 60 min. O resíduo é dissolvido com HCl e,

⁵³ GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, Marcel Dekker, 2001, 67-81.

¹²⁵ SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, 2002, 351-362.

¹²⁴ SMITH, F.; ARSENAULT, E. A.; *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, 2002.

posteriormente, é feita a determinação de metais por F AAS. A faixa de concentração, para determinação de Ni, é de 5 a 200 mg kg⁻¹, com LD de 1,5 mg kg⁻¹.

A determinação de metais em coque de petróleo pode ser feita, também, de acordo com a norma ASTM D-5600,⁸ na qual a determinação de Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Ti, V e Zn é feita por ICP OES. A etapa de preparo de amostra é feita da mesma maneira como previsto na norma ASTM D-5056 utilizando, porém, 5 g de amostra. Com este procedimento é possível determinar Mn e Ni na faixa de concentração de 1 a 7 e de 3 a 220 mg kg⁻¹, respectivamente. Acerca destas metodologias oficiais é importante destacar que, apesar da elevada eficiência de decomposição, geralmente o tempo gasto é elevado e são baseadas em procedimentos de preparo suscetíveis a perdas de analito e contaminação.^{29,121}

A determinação de contaminantes pode ser feita, também, diretamente, com a amostra na forma sólida, por WDXRF, conforme a norma ASTM D-6376.⁹ Para o coque de petróleo, esta metodologia é válida para a determinação de enxofre e metais (Al, Ca, Fe, Mn, Na, Ni, Si, Ti, e V). A amostra é seca a, aproximadamente, 110 °C, e peneirada até tamanho de partícula inferior a 75 µm. Posteriormente, é feita a preparação de um comprimido que é irradiado com raios-X. Os elementos da amostra são excitados e emitem comprimentos de onda característicos, que são separados e detectados por um espectrômetro. Este procedimento permite a determinação de Mn e Ni na faixa de concentração de 10 a 200 e 20 a 500 mg kg⁻¹, respectivamente. Entretanto, cabe destacar que os métodos baseados em espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) estão sujeitos a interferências causadas por variações na composição da amostra (razão C/H e teor de S), exigindo amostras de referência para a calibração, as quais nem sempre estão disponíveis.^{9,40}

⁸ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, 2003.

²⁹ CLAISSE, F.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 301-311.

¹²¹ SANT'ANA *et al.*; *J. Haz. Mat.* 149 (2007) 67-74.

⁹ Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, 1999.

⁴⁰ EBDON *et al.*; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 117-190.

2.2.1. Procedimentos empregados para a decomposição de coque de petróleo

Ao passo que as técnicas de determinação evoluíram, possibilitando a determinação de elementos em concentrações cada vez mais baixas e em matrizes mais complexas, estas exigiram o aprimoramento dos procedimentos de decomposição.^{40,80} A forma de tratamento pelo qual as amostras são decompostas recebe nomes distintos na literatura, como abertura, digestão, mineralização, pré-tratamento, solubilização e decomposição.⁵⁰ Apesar de serem empregadas como sinônimos, o último termo será utilizado com maior ênfase neste trabalho, por ser definido de forma mais clara que os anteriores.

Para a decomposição de petróleo e derivados, em especial o coque de petróleo que apresenta resistência a ácidos concentrados faz-se, normalmente, necessária a utilização de temperatura e pressão elevadas. Em geral, a dissolução destes materiais pode ser feita, usualmente, por técnicas como decomposição por via seca, decomposição por via úmida e decomposição por combustão^{23,38,79} e a decomposição por pirolidólise.¹⁰

A seguir, serão abordados com maior ênfase os procedimentos de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e a decomposição por MIC, que foram os procedimentos utilizados no presente trabalho.

2.2.1.1. Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é utilizada para converter a amostra em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada. Pode ser feita através do fornecimento de energia (térmica ou radiação micro-ondas), pelo uso de um reagente químico (tais como ácidos, bases e peróxido de hidrogênio), ou uma combinação de ambos, em sistema aberto ou fechado.^{99,146} A decomposição por via úmida em sistema fechado apresenta vantagens em relação aos sistemas

⁴⁰ EBDON *et al.*; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 117-190.

⁸⁰ KRATOCHVIL, B.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 1.

⁵⁰ FLORES, E. M. M.; Tese de Doutorado, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997.

²³ BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 683-721.

³⁸ DUYCK *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 939-951.

⁷⁹ KOWALEWSKA, Z.; RUSZCZYNSKA, A.; BULSKA, E.; *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 351-359.

¹⁰ ANTES *et al.*; *At. Spectrosc.* 29 (2008) 157-164.

⁹⁹ MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 193-233.

¹⁴⁶ WONDIMU, T.; GOESSLER, W.; IRGOLIC, K. J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 35-42.

abertos, tais como a presença de uma atmosfera isolada e hermeticamente fechada, que reduz a possibilidade de contaminações e a perda de espécies voláteis.^{99,107} O aumento da temperatura interna dos frascos causa uma elevação na pressão, resultando no aumento no ponto de ebulição do reagente utilizado. No caso de ácidos oxidantes, como o HNO₃, a elevação do ponto de ebulição resulta no aumento do potencial de oxidação da matéria orgânica,^{77,107,124} o que pode levar a uma maior eficiência de decomposição.²³ O uso da radiação micro-ondas como fonte de energia em sistemas fechados, quando efetuado em equipamentos adequados para este fim, apresenta determinadas vantagens em relação ao uso de aquecimento convencional. Destacam-se a diminuição no tempo de decomposição e a aplicabilidade para materiais de difícil decomposição, como amostras geológicas, metalúrgicas, polímeros, dentre outras.^{99,108,151}

Um dos problemas para amostras de petróleo e seus derivados, que são normalmente resistentes à oxidação, o uso de sistemas fechados com aquecimento por radiação micro-ondas é considerado a melhor forma de proceder à dissolução ácida.^{38,124} Acerca de amostras de difícil decomposição, cabe destacar que digeridos com elevado teor ácido e matéria orgânica mal decomposta resultam em uma série de interferências na etapa de determinação por técnicas que fazem uso da amostra em forma de solução.²³ De uma maneira geral, os principais efeitos causadores de interferência são atribuídos aos ácidos e à matéria orgânica em solução, como a redução na taxa de aspiração e nebulização, mudança no tamanho de gota durante a formação do aerossol e modificação da massa de solução transportada para a chama ou plasma, bem como variações nas características térmicas dos mesmos. Além disso, na técnica de ICP-MS podem ocorrer interferências devido à formação de íons poliatômicos.^{104,133} Outro inconveniente encontrado para amostras de difícil decomposição é a pequena massa de amostra utilizada. Sistemas de decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, que operam sob alta pressão (até

¹⁰⁷ NEAS, E. D.; in KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation*, ACS, 1988, 7-32.

⁷⁷ KNAPP *et al.*; in KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; *Microwave-enhanced chemistry*. ACS, 1988, 423-451.

¹⁰⁷ NEAS, E. D.; in KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation*, ACS, 1988, 7-32.

¹²⁴ SMITH, F.; ARSENAULT, E. A.; *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.

²³ BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 683-721.

⁹⁹ MATUSIEWICZ, H.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 193-233.

¹⁰⁸ NOGUEIRA *et al.*; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 276-325.

¹⁵¹ ZLOTORZYNSKI, A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25 (1995) 43-76.

³⁸ DUYCK *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 939-951.

¹⁰⁴ MONTASER, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VHC, 1998, 964 p.

¹³³ TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

100 bar) e alta temperatura (até 300 °C), possibilitam a decomposição de massas de 0,1 a 0,5 g de amostra.²³

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado foi utilizada por Zhang *et al.*¹⁵⁰ para a determinação de Fe, Si e V em coque de petróleo por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas. O procedimento de decomposição adotado pelos autores possibilitou a decomposição de até 50 mg de coque de petróleo, utilizando 2,5 ml de HNO₃ (14 mol l⁻¹), operando sob pressão máxima de 8 bar. O LD foi de 22, 40 e 52 µg l⁻¹ para Fe, Si e V, respectivamente. O procedimento possibilitou a decomposição de até 12 amostras simultaneamente com tempo de 90 min (incluindo a etapa de resfriamento). Comparando com o procedimento de decomposição convencional, o tempo de decomposição foi reduzido 8 vezes, os riscos de contaminação foram minimizados e os resultados obtidos foram mais exatos (95,8 a 105%).¹⁵⁰

2.2.1.2. Decomposição por combustão

Por definição, a combustão de compostos orgânicos é uma reação química que envolve dois componentes: um combustível e um oxidante que, através de uma reação exotérmica complexa, resulta na liberação de CO₂ e H₂O.^{14(a)} Em relação às demais técnicas de decomposição, a combustão é a forma mais eficiente de converter o carbono e o hidrogênio, presentes na matriz da amostra, em seus correspondentes produtos de oxidação.^{13,44,93} A decomposição por combustão pode ser iniciada pela ignição da amostra de forma manual, através de uma corrente elétrica, radiação infravermelho ou radiação micro-ondas. Pode ser feita em sistema aberto, sistema dinâmico e sistema fechado.¹³ Dentre os procedimentos clássicos de combustão de amostras destacam-se o frasco de combustão de Schöniger (ou frasco de oxigênio) e a bomba de combustão.⁹³

A decomposição por combustão iniciada por radiação micro-ondas (MIC) em sistema fechado tem sido utilizada na decomposição de amostras de petróleo e

²³ BOTTO, R. I.; in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, 2003, 683-721.

¹⁵⁰ ZHANG *et al.*; *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.

^{14(a)} BARNARD, J. A., BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, Chapman and Hall, 1985, pp. 2-3.

¹³ BARIN *et al.*; in ARRUDA, M. A. Z.; *Trends in sample preparations*, Nova Science Publishers, 2007, 53-82.

⁴⁴ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

⁹³ MAGALHÃES *et al.*; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 184-251.

¹³ BARIN *et al.*; in ARRUDA, M. A. Z.; *Trends in sample preparations*, Nova Science Publishers, 2007, 53-82.

derivados, para determinação tanto de metais quanto de não metais. Pereira *et al.*¹¹⁴ desenvolveram um trabalho para decomposição de petróleo extra pesado e posterior determinação de Cl e S por ICP OES. Neste trabalho, a decomposição da amostra por MIC foi feita em frascos de quartzo com pressão de 20 bar de O₂, usando 50 µl de NH₄NO₃ (6 mol l⁻¹) como iniciador de combustão. Para a determinação de Cl e S por ICP OES foi utilizada solução absorvedora de H₂O₂ (0,9 mmol l⁻¹). A comparação dos resultados foi feita por cromatografia de íons (IC), utilizando (NH₄)₂CO₃ (25 mmol l⁻¹) como solução absorvedora. Utilizando este procedimento, os autores obtiveram concordância superior a 95% para CRM de composição similar (petróleo bruto, coque de petróleo, carvão e óleo combustível residual).¹¹⁴ Recentemente, um procedimento de decomposição para amostras de coque de petróleo por MIC em sistema fechado e posterior determinação de S por ICP OES foi proposto por Mello *et al.*¹⁰⁰ Neste trabalho, os autores conseguiram decompor até 500 mg de coque de petróleo por MIC, utilizando frascos de quartzo, 20 bar de O₂, 50 µl de NH₄NO₃ (6 mol l⁻¹) como iniciador de combustão e 6 ml de H₂O, H₂O₂ (5%, m/m) ou (NH₄)₂CO₃ (0,05 mol l⁻¹), como solução absorvedora. Foi obtida concordância superior a 98% para CRM de coque de petróleo.¹⁰⁰ Utilizando as mesmas condições, Pereira *et al.*¹¹³ determinaram cloreto por IC em coque de petróleo, após decomposição da amostra por MIC. Massas de até 500 mg de amostra foram decompostas usando frascos de quartzo pressurizados com 20 bar de O₂ e 50 µl de NH₄NO₃ (6 mol l⁻¹) como iniciador de combustão. Recuperações na faixa de 97 a 102% foram obtidas com uso de H₂O, H₂O₂ (0,02 a 0,9 mmol l⁻¹), Na₂CO₃ (5 a 25 mmol l⁻¹) ou (NH₄)₂CO₃ (10 a 100 mmol l⁻¹) como solução absorvedora. A determinação de contaminantes em amostras de resíduo atmosférico e resíduo de vácuo foi feita por Mello *et al.*¹⁰¹ Os autores conseguiram determinar Ni, V e S por ICP OES, após decomposição das amostras por MIC. Massas de até 500 mg de amostra foram decompostas utilizando frascos de quartzo, 20 bar de O₂, 50 µl de NH₄NO₃ (6 mol l⁻¹) como iniciador de combustão e 6 ml de H₂O, H₂O₂ (5%, v/v) ou HNO₃ (1 a 14 mol l⁻¹), como solução absorvedora. Foi observado que a decomposição por MIC com etapa de refluxo, utilizando solução diluída de HNO₃ (2 mol l⁻¹) como solução absorvedora, apresentou resultados com 99 a 101% de concordância para Ni, V e S em CRM de óleo

¹¹⁴ PEREIRA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 554-558.

¹⁰⁰ MELLO *et al.*; *Anal. Lett.* 41 (2008) 1623-1632.

¹¹³ PEREIRA *et al.*; *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.

¹⁰¹ MELLO *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.

combustível residual e coque de petróleo. O LD obtido foi de 0,2, 0,1 e 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, V e S, respectivamente.

2. 3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

2.3.1. Sistemas de atomização de elevada sensibilidade para AAS

Com relação à F AAS, a sensibilidade pode ser aumentada pela melhora na eficiência de amostragem, através do aumento da população de átomos no estado fundamental no intervalo do feixe óptico.¹⁶ Neste sentido, destacam-se a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) e a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS).^{102(b),143(a)}

Das técnicas de AAS, a mais sensível e mais amplamente utilizada é a GF AAS. Como vantagens, a GF AAS apresenta alta sensibilidade devido ao confinamento atômico dentro do tubo de grafite, pequena quantidade de amostra requerida, possibilidade de análise de sólidos e soluções diretamente sem solubilização,^{17,111,118} além da possibilidade de automação. Outra técnica utilizada para AAS com melhora na sensibilidade é a HG AAS. Esta técnica é limitada aos elementos com capacidade de formar hidretos voláteis mediante a ação de um agente redutor (NaBH_4) como, por exemplo, As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te e Tl.^{35(b),36(a)} Como vantagem, a HG AAS apresenta elevada sensibilidade devido ao confinamento atômico dentro do tubo de atomização, maior eficiência de amostragem, separação prévia do analito da matriz da amostra e ausência dos gases da chama no caminho óptico, o que possibilita a determinação de elementos com comprimento de onda na faixa de 200 nm, tais como As (193,7 nm) e Se (196,1 nm), que são difíceis de determinar por F AAS.^{102(b)} Outra técnica baseada na separação prévia do analito da matriz, através da ação de um agente redutor

¹⁶ BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; *Concepts, instrumentation and techniques in AAS*, Shelton, USA, 2002.

^{102(b)} METCALFE, E.; *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1987, pp. 134-166.

^{143(a)} WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Germany, 1999, pp. 149-219.

¹⁷ BELARRA *et al.*; *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

¹¹¹ OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J.; *Microchem. J.* 89 (2008) 116-122.

¹¹⁸ RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1450-1475.

^{35(b)} DEAN, J. R.; *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1997, pp. 47-77.

^{36(a)} DEDINA, J.; TSALEV, D. L.; *Hydride generation atomic absorption spectrometry*, John Wiley and Sons, 1995, pp. 17-50.

^{102(b)} METCALFE, E.; *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1987, pp. 134-166.

(SnCl₂), é a CV AAS. Esta técnica é utilizada para determinação de Hg, que possui alta pressão de vapor e é volátil em temperatura ambiente, podendo chegar ao feixe óptico na forma atômica.

Como anteriormente descrito, técnicas desenvolvidas com base na melhora na eficiência de amostragem e confinamento atômico no caminho óptico, são utilizadas para melhorar a sensibilidade do método de AAS em relação à F AAS. No entanto, trabalhos apresentados na literatura mostram que a sensibilidade da F AAS pode ser melhorada pela utilização destes princípios. Esta busca por condições mais sensíveis de trabalho é importante, uma vez que a chama continua sendo a forma de atomização para AAS mais disponível nos laboratórios analíticos.^{12,98}

2.3.2. Utilização de sistemas com tubo aquecido na chama para atomização e sistemas alternativos de introdução de amostra em F AAS

Dentre os sistemas alternativos, utilizados para melhorar a sensibilidade em AAS com atomização por chama, destacam-se os que utilizaram a amostragem direta na chama, que melhoram a eficiência desta etapa, além dos sistemas denominados “*atom trap*”, que utilizam um tubo aquecido na chama para promover o aumento da população de átomos no estado fundamental no caminho do feixe óptico.^{98,102(b)}

Um dos primeiros sistemas desenvolvidos para melhorar a sensibilidade em F AAS foi o uso de um tubo de absorção com caminho óptico longo (*long-path absorption tube*, LPAT). Uma característica deste sistema é a possibilidade de confinamento dos átomos ao longo de um tubo em forma cilíndrica, onde passa o feixe óptico. O tubo, geralmente em forma de “T”, é posicionado sobre a chama oriunda de um queimador estreito, como pode ser visto na Figura 1.⁹⁸

¹² BARIN *et al.*; *Anal. Chem.* 80 (2008) 9369-9374.

⁹⁸ MATUSIEWICZ, H.; *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.

^{102(b)} METCALFE, E.; *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1987, pp. 134-166.

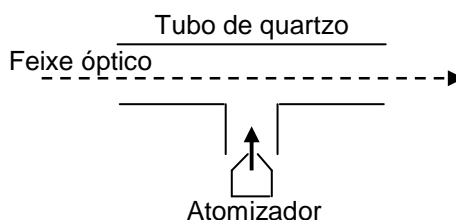


Figura 1. Representação do LPAT em forma de "T", com atomizador estreito (adaptado da ref. 98).

A primeira aplicação do sistema LPAT foi feita por Robinson,¹²⁰ em 1962. Utilizando um tubo de quartzo sobre o atomizador, o autor observou um aumento significativo no sinal de absorção e uma diminuição no sinal de emissão oriundo da chama. O sistema foi empregado com sucesso na determinação de Pt, melhorando cerca de dez vezes a sensibilidade do equipamento para este elemento. Em outro estudo, utilizando um sistema semelhante, Ramakrishna *et al.*¹¹⁶ determinaram Cu, Cd e Zn diretamente em amostra de água. Os autores observaram ausência de interferências oriundas de emissão da chama, além de melhora na sensibilidade e reprodutibilidade na determinação destes elementos. Uchida *et al.*¹³⁴ aplicaram a LPAT associada à micro-injeção de amostra para determinação de Cu e Zn em fígado bovino. Os autores obtiveram resultados precisos e exatos, além de sensibilidade semelhante à GF AAS para determinação de cobre.

Outro sistema desenvolvido, que combina a introdução mecânica da amostra dentro da chama, com auxílio de uma espécie de barqueta e coleta do vapor atômico em um tubo posicionado sobre o atomizador, foi apresentado por Delves,³⁷ em 1970. Este sistema era constituído, basicamente, de um copo de Ni (*Delves cup*), através do qual a amostra era introduzida diretamente na chama. A utilização de um tubo de Ni (100 mm de comprimento e 12,5 mm de diâmetro externo) disposto sobre o atomizador melhorou a sensibilidade do método através do aumento da densidade atômica no caminho do feixe óptico. A utilização do copo de Ni permitiu a introdução direta de amostra sobre o atomizador, dispensando o uso do sistema de nebulização pneumática (Figura 2). Neste trabalho, Delves³⁷ determinou Pb diretamente em amostras de sangue. As amostras (10 µl) foram colocadas no copo de Ni e previamente aquecidas a 140 °C por 30 s, sendo então

¹²⁰ ROBINSON, J. W.; *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 465-469.

¹¹⁶ RAMAKRISHNA, T. V.; ROBINSON, J. W.; WEST, P. W.; *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 20-26.

¹³⁴ UCHIDA, T.; IIDA, C.; KOJIMA, I.; *Anal. Chim. Acta* 113 (1980) 361-364.

³⁷ DELVES, H. T.; *Analyst* 95 (1970) 431-438.

adicionados 20 µl de peróxido de hidrogênio. A mistura foi aquecida até a secura e então posicionada na chama do espectrômetro para determinação de Pb. A técnica apresentou resultados com 0,1 ng para m_0 e desvio padrão relativo (RSD) menor que 15,3%.

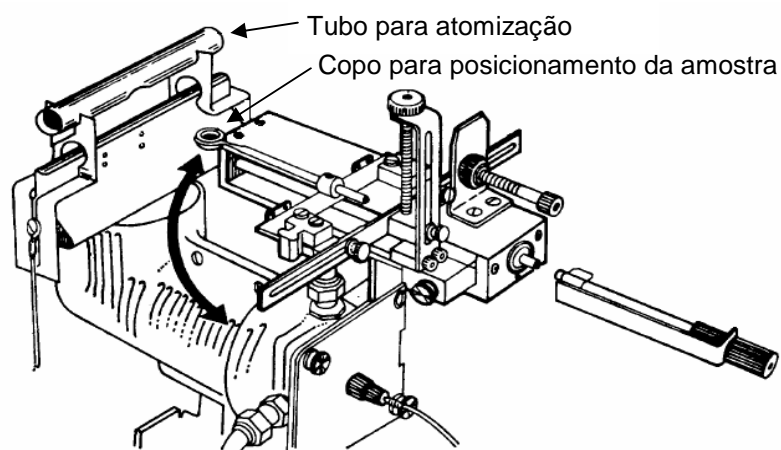


Figura 2. Sistema “copo de Delves” (adaptado da ref. 37).

Uma adaptação no sistema desenvolvido por Delves,³⁷ possibilitou o interfaceamento entre a cromatografia à líquido de alta eficiência (HPLC) e F AAS (Figura 3a), como descrito por Ebdon *et al.*⁴³ A diferença deste sistema, em relação ao “copo de Delves”, consiste na coleta de alíquotas discretas de amostra oriundas de uma coluna cromatográfica sobre uma espiral de platina que, através de um sistema rotatório, são conduzidas diretamente até a base de um tubo de quartzo, aquecido sobre a chama, onde ocorre a etapa de atomização (Figura 3b). Com este sistema, os autores determinaram Pb em uma mistura de compostos organometálicos,⁴³ e Cd, Cu e Zn em proteínas, após separação cromatográfica.⁴²

³⁷ DELVES, H. T.; *Analyst* 95 (1970) 431-438.

⁴³ EBDON, L.; HILL, S.; JONES, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 205-210.

⁴² EBDON, L.; HILL, S.; JONES, P.; *Analyst* 112 (1987) 437-440.

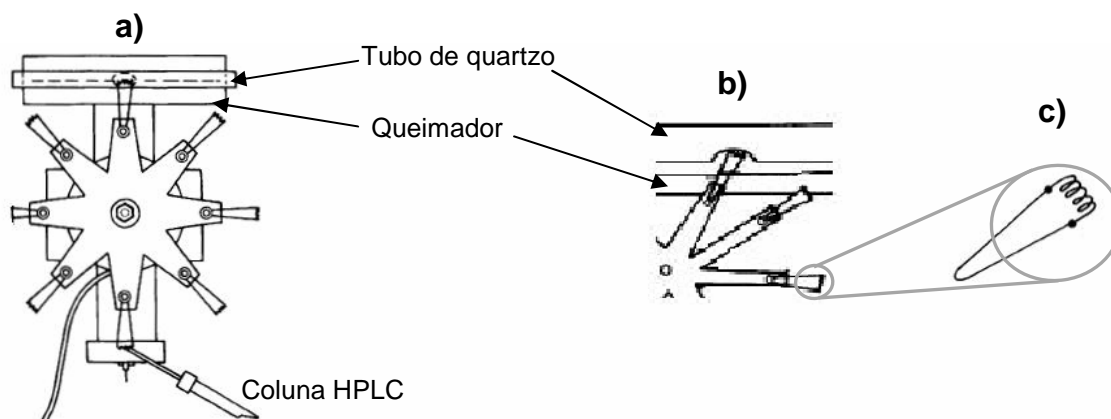


Figura 3. Adaptação do sistema “copo de Delves” com a) vista superior da interface HPLC-F AAS, b) vista frontal da interface HPLC-F AAS e c) em detalhe, a espiral de platina utilizada para transportar a amostra (adaptado da ref. 43).

Em 1976, Lau *et al.*⁸⁸ propuseram um sistema de aprisionamento e pré-concentração de átomos *in situ* através de um tubo de quartzo (*water-cooled atom trap*, WCAT) sobre a chama do queimador (Figura 4). Neste sistema, os átomos no estado fundamental produzidos pela chama condensam sobre a superfície fria de um tubo de quartzo posicionado logo abaixo do caminho do feixe óptico do espectrômetro. Normalmente, um fluxo de água fria passa através do tubo de quartzo, mantendo-o resfriado. Quando o fluxo de água é interrompido a superfície do tubo aquece rapidamente, liberando os átomos no estado fundamental para entrarem em contato com o feixe óptico. Conforme os autores puderam observar, este sistema possibilita a pré-concentração *in situ* do analito. No entanto, elementos com ponto de ebulição elevado não foram atomizados na etapa de aquecimento do tubo.

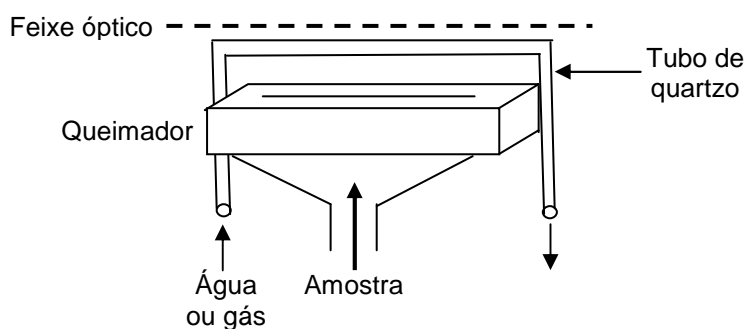


Figura 4. Sistema de aprisionamento e pré-concentração de átomos *in situ* (adaptado da ref. 98).

⁸⁸ LAU, C.; HELD, A.; STEPHENS, R.; *Can. J. Spectrosc.* 21 (1976) 100-104.

Utilizando um sistema semelhante, Khalighie *et al.*⁷⁴ obtiveram melhora de até 50 vezes na sensibilidade, em relação à F AAS convencional. Estes resultados foram obtidos para a determinação de Cu, com 8 min de aprisionamento. Utilizando o mesmo sistema de aprisionamento *in situ*, os autores estudaram o mecanismo de coleta e liberação para 16 elementos.⁷⁶ Foi observado que muitas espécies químicas condensam sobre o tubo de quartzo na forma de átomos livres (Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se e Zn), enquanto outras são aprisionadas, pelo menos em parte, na forma de óxidos (Cr, Mg e Mn) ou silicatos (Li, K e Na). No entanto, os autores propuseram que o mecanismo de atomização, considerando a baixa temperatura que o tubo atinge na etapa de liberação do analito (1700 °C), envolve também o deslocamento (*sputtering*) provocado por espécies energéticas ou radicais livres oriundos dos gases da chama. Por fim, o provável mecanismo de atomização proposto leva em consideração a excitação colisional do vapor atômico por espécies gasosas da chama no estado excitado.⁷⁶ Além disso, os autores verificaram o comportamento do sistema, para elementos mais voláteis, utilizando um tubo metálico para aprisionamento.⁷⁵ Os autores observaram que espécies voláteis, como Cd e Se, foram aprisionadas de forma menos eficiente no sistema convencional. Os autores atribuíram esta deficiência à elevada temperatura na superfície do tubo de quartzo. Testes realizados com tubo de Ni, que apresentou superfície mais fria, resultaram em um ganho de sensibilidade de até 3 vezes para Cd, enquanto que os testes com tubo de Cu, apresentaram aumento de sensibilidade de até 4 vezes para Cd e Se, em relação ao sistema utilizando tubo de quartzo.⁷⁵ Além disso, tubos de aço inoxidável também foram estudados para determinação de Pb em amostras de água e licor,¹²⁸ Cd em amostras de água¹²⁷ e de vegetais,¹⁴⁹ assim como sistemas possuindo dois ou três tubos de quartzo para determinação de Cd e Pb em amostra de água.²⁴

Em 1977, Watling¹⁴⁰ foi o primeiro a utilizar um sistema de aprisionamento de átomos com um tubo de quartzo posicionado acima de um atomizador convencional de F AAS (*slotted tube atom trap*, STAT). Neste sistema, o tubo de

⁷⁴ KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; *Anal. Chim. Acta* 107 (1979) 191-200.

⁷⁶ KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 257-266.

⁷⁵ KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 271-281.

¹²⁸ SUN *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 646-651.

¹²⁷ SUN, *et al.*; *Talanta* 22 (1997) 1979-1986.

¹⁴⁹ ZHANG *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1155-1158.

²⁴ BROWN, A. A.; ROBERTS, D. J.; KAHOKOLA, K. V.; *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 201-204.

¹⁴⁰ WATLING, R. J.; *Water S. A.* 3 (1977) 218-220.

quartzo possuía uma fenda inferior, por onde os gases da chama e a amostra nebulizada entravam e, uma fenda de saída dos gases, localizada em um ângulo de 120° em relação a fenda inferior (Figura 5). O feixe óptico passava no centro do tubo de quartzo, onde os átomos do analito eram confinados. Para amostras de água, foi possível determinar elementos voláteis como Ag, As, Bi, Cd, Sb, Se e Sn, com melhora de 2 a 5 vezes na sensibilidade. Em outros trabalhos, o autor também determinou As, Hg, Se, Sn,¹³⁸ Ag, Bi, Cd, Co, Mn, Pb e Zn.¹³⁹ Bye²⁶ utilizou o sistema para determinação de complexos metálicos de Pb, Cu, Ag, Fe e Ni em soluções orgânicas. O autor observou que a presença do tubo para aprisionamento atômico melhorou de 3 a 5 vezes a sensibilidade da técnica. Esta melhora foi observada, principalmente, para os elementos facilmente atomizados na chama. Kaya e Yaman⁷³ observaram melhoras na sensibilidade para determinação de Cd, Cu e Pb em amostras de folhas de plantas medicinais. Os autores propuseram modificações nas dimensões da fenda superior, parede e diâmetro interno do tubo de quartzo. As determinações, feitas com fenda superior de 1 cm, espessura da parede do tubo de 1,5 mm e diâmetro interno de 6 mm, resultaram em melhora de 13, 3 e 7 vezes na sensibilidade para Cd, Cu e Pb, respectivamente. O limite de quantificação (LQ) encontrado foi de 3 ng ml^{-1} para Cd, 30 ng ml^{-1} para Cu e 30 ng ml^{-1} para Pb.

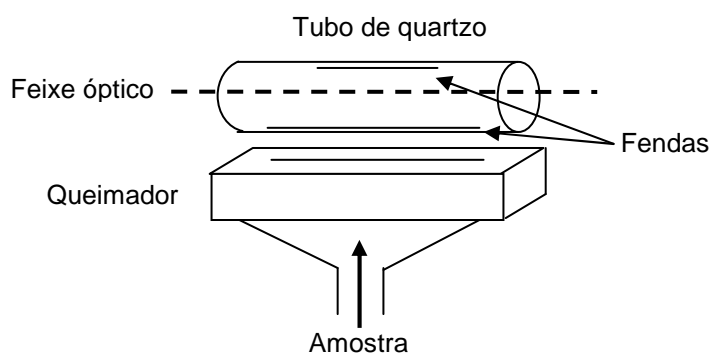


Figura 5. Sistema *slotted tube atom trap* (adaptado da ref. 98).

Gáspár e Berndt,⁵⁴ em 2000, desenvolveram um sistema de introdução de amostra em um tubo aquecido na chama (*beam injection flame furnace atomic*

¹³⁸ WATLING, R. J.; *Anal. Chim. Acta* 94 (1977) 181-186.

¹³⁹ WATLING, R. J.; *Anal. Chim. Acta* 97 (1978) 395-398.

²⁶ BYE, R.; *Anal. Proc. Inc. Anal. Commun.* 31 (1994) 89-90.

⁷³ KAYA, G.; YAMAN, M.; *Talanta*, 75 (2008) 1127-1133.

⁵⁴ GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

absorption spectrometry, BIFF-AAS). O sistema consiste no emprego de uma bomba de HPLC para transportar a amostra líquida, sob alta pressão, até um equipamento de espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama (FF-AAS), substituindo a nebulização pneumática convencional (Figura 6). Neste sistema, a amostra passa por um capilar polimérico, distante 10 cm do tubo de atomização, formando um jato líquido. Ao se chocar contra a parede interna do tubo, a amostra sofre os processos de nebulização, vaporização e atomização.

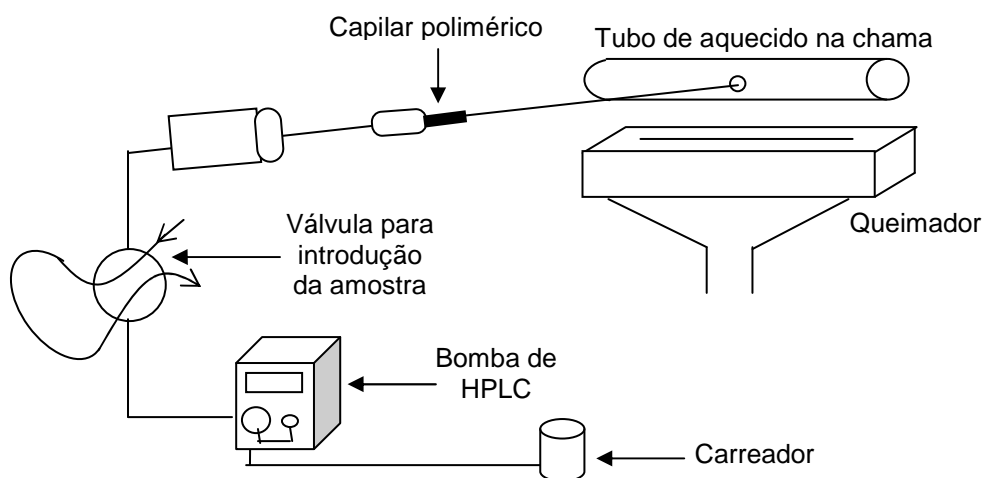


Figura 6. Sistema BIFF-AAS (adaptado da ref. 54).

Os autores verificaram que a completa introdução da amostra no tubo de atomização aumentou a densidade da nuvem atômica no caminho do feixe óptico. Como resultado, foi observado uma melhora de 6 a 250 vezes na sensibilidade para 17 elementos (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, In, K, Pb, Pd, Rb, Sb, Se, Te, Tl e Zn).⁵⁴ Utilizando um sistema semelhante, com substituição da bomba de HPLC por uma bomba peristáltica, foi avaliado o desempenho do sistema BIFF-AAS com introdução da amostra sob baixa pressão.⁵⁵ Comparando os resultados com F AAS convencional, os autores observaram um aumento de 7 a 17 vezes na sensibilidade para seis elementos (Ag, Cd, Hg, Pb, Se e Zn). Aleixo *et al.*¹ utilizaram o sistema BIFF-AAS, com introdução da amostra sob alta pressão, para determinação de Cd e Pb em alimentos após preparo da amostra por extração assistida por ultrassom. Os

⁵⁴ GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.

⁵⁵ GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; *Anal. Bional. Chem.* 372 (2002) 695-699.

¹ ALEIXO *et al.*; *Anal. Chim. Acta* 512 (2004) 329-337.

autores obtiveram um aumento na sensibilidade de 26 e 20 vezes para Cd e Pb, respectivamente, em relação a F AAS convencional.

O sistema de nebulização por *thermospray*, que foi inicialmente desenvolvido como ferramenta para acoplar um equipamento de cromatografia à líquido com equipamentos de espectrometria de massa (LC-MS),^{22,137} com ICP OES e com ICP-MS,^{31,78} foi utilizado por Gáspár e Berndt⁵⁶ como alternativa aos sistemas convencionais de introdução de amostra para F AAS (*thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry*, TS-FF-AAS). Neste sistema, um capilar de cerâmica com diâmetro interno de 50 µm e comprimento de 15 cm é introduzido em um tubo posicionado sobre a chama do espectrômetro (Figura 7). Volumes discretos de amostra (aproximadamente 10 µl) são introduzidos para obtenção de um sinal transiente. Em relação a F AAS convencional, os autores observaram que a introdução completa da amostra e o aumento da densidade da nuvem atômica no caminho do feixe óptico resultaram em melhoras no LD de 14 a 67 vezes para Cd, Cu, Hg, Pb e Tl. Davies e Berndt³⁴ verificaram o comportamento do sistema para a determinação de outros 17 elementos (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, In, K, Pb, Pd, Rb, Sb, Se, Te, Tl e Zn) e obtiveram melhoras no LD de 3 a 110 vezes. Além disso, este sistema foi utilizado em outros trabalhos para determinação de Cd, Co, Mn, Pb e Zn em diferentes amostras.^{4,30,58,66,89,96,97,105,106,115,130,132,144,147}

²² BLAKLEY, C. R.; McADAMS, M. J.; VESTAL, M. L.; *J. Chromatogr.* 158 (1978) 261-276.

¹³⁷ VESTAL, M. L.; FERGUSSON, G. F.; *Anal. Chem.* 57 (1985) 2373-2378.

³¹ CONVER, T. S.; YANG, J.; KOROPCHAK, J. A.; *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1087-1104.

⁷⁸ KOROPCHAK, J. A.; VEBER, M.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* 23 (1992) 113-141.

⁵⁶ GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.

³⁴ DAVIES, J.; BERNDT, H.; *Anal. Chim. Acta* 479 (2003) 215-223.

⁴ AMORIM, F. A. C.; BEZERRA, M. A.; *Microchim. Acta* 159 (2007) 183-189.

³⁰ COELHO *et al.*; *Separ. Sci. Technol.* 43 (2008) 815-827.

⁵⁸ GONZÁLEZ *et al.*; *Quim. Nova* 27 (2004) 873-877.

⁶⁶ IVANOVA, E.; BERNDT, H.; PULVERMACHER, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1507-1509.

⁸⁹ LEMOS, V. A.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C.; *J. Haz. Mat.* 157 (2008) 613-619.

⁹⁶ MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z.; *Talanta* 76 (2008) 475-478.

⁹⁷ MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z.; *Spectrosc. Lett.* 39 (2006) 755-768.

¹⁰⁵ NASCENTES *et al.*; *Talanta* 64 (2004) 912-917.

¹⁰⁶ NASCENTES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 749-753.

¹¹⁵ PEREIRA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 515-521.

¹³⁰ TARLEY, C. R. T.; FIGUEIREDO, E. C.; MATOS, G. D.; *Anal. Sci.* 21 (2005) 1337-1342.

¹³² TEIXEIRA, R.; ARRUDA, M. A. Z.; *Anal. Sci.* 20 (2004) 961-966.

¹⁴⁴ WEN *et al.*; *Microchem. J.* 91 (2009) 193-196.

¹⁴⁷ WU *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 1310-1314.

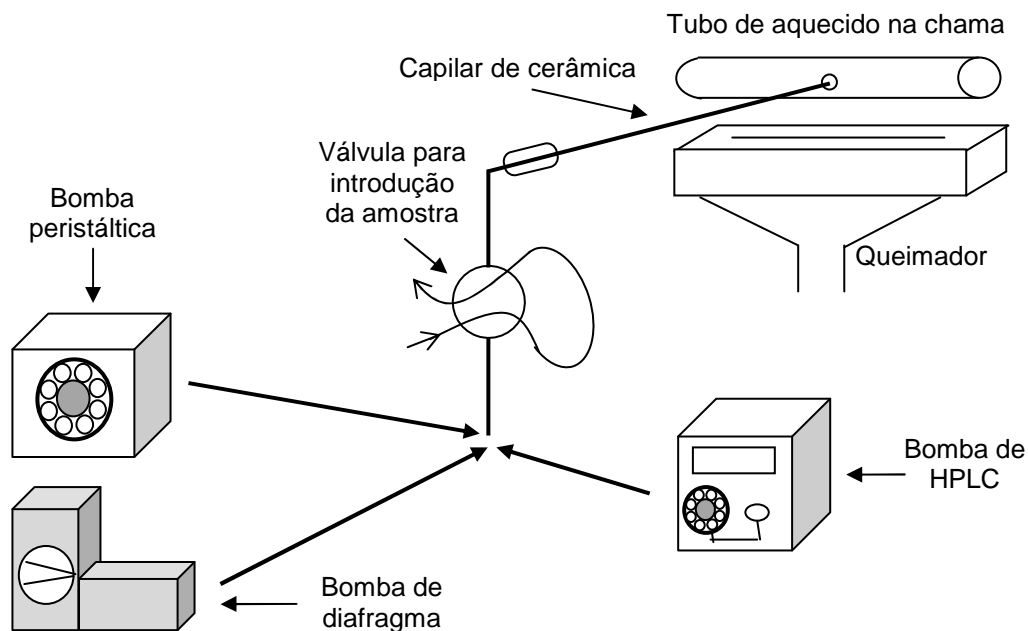


Figura 7. Sistema TS-FF-AAS (adaptado da ref. 56).

Mais recentemente, Barin *et al.*¹² propuseram o acoplamento entre a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) e a FF-AAS, (*microwave-induced combustion flame furnace atomic absorption spectrometry*, MIC-FF-AAS), para a análise direta de amostras sólidas. Neste sistema, a amostra preparada na forma de comprimidos de até 60 mg, foi introduzida em uma câmara de combustão através de um suporte de quartzo. A ignição da amostra ocorreu pela ação da radiação micro-ondas sobre um pedaço de papel umedecido com 20 μl de solução de NH_4NO_3 6 mol l^{-1} . Oxigênio foi utilizado para assistir a combustão e para transportar os gases gerados até um tubo de Ni aquecido sobre a chama de um espectrômetro (Figura 8). Neste trabalho, os autores determinaram Cd e Pb em amostra biológicas, sendo que a calibração foi feita com solução aquosa adicionada ao papel na câmara de combustão. Em comparação a F AAS convencional, o LD foi melhorado 2500 e 183 vezes para Cd e Pb, respectivamente. Como vantagem do sistema MIC-FF-AAS, os autores observaram a possibilidade de calibração empregando solução de referência aquosa.

¹² BARIN *et al.*; *Anal. Chem.* 80 (2008) 9369-9374.

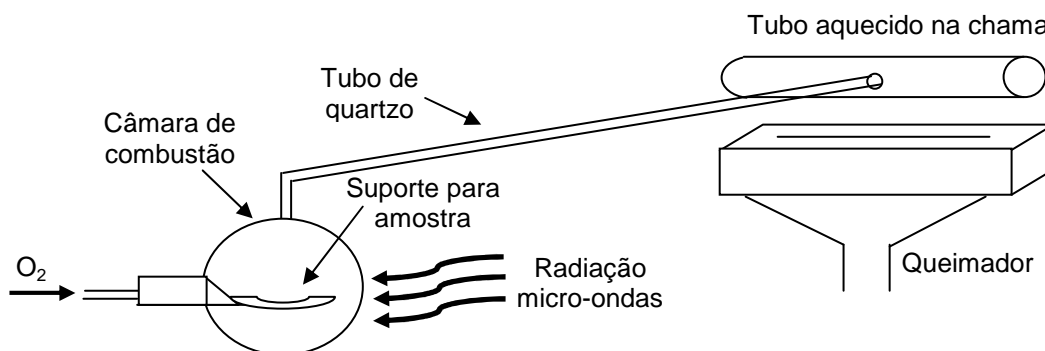


Figura 8. Sistema MIC-FF-AAS (adaptado da ref. 12).

Adicionalmente, o sistema MIC-FF-AAS foi aplicado para a determinação de metais em amostras de sangue.⁶⁴ O sistema permitiu a determinação de Cd e Pb, utilizando comprimidos de até 50 mg de amostra liofilizada, misturada à grafite. A calibração foi feita com a adição de solução de referência aquosa sobre comprimidos de grafite. O LD, com valores de 6 e 648 ng g⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente, foi melhorado cerca de 2 ordens de grandeza em relação à F AAS.

Com base nos sistemas até aqui discutidos, a utilização de um tubo aquecido na chama para aumentar a densidade da nuvem atômica no caminho do feixe óptico, assim como formas alternativas de introdução de amostra que aumentem a eficiência de amostragem em F AAS, possibilitam melhoras significativas na sensibilidade desta técnica. Entretanto, a F AAS também permite a utilização da análise direta de amostras sólidas que possibilita a obtenção de determinações com maior sensibilidade, agregando algumas características encontradas na GF AAS com amostragem direta de sólidos (DSS-GF AAS).^{17,118}

2.3.3. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica (SS-AAS)

Um dos primeiros trabalhos empregando a SS-AAS foi desenvolvido por L'vov⁹⁰ no mesmo período em que a GF AAS foi implementada. Subseqüentemente, outros grupos de pesquisa trabalharam no desenvolvimento de acessórios para

⁶⁴ HOEHNE, L., Dissertação de Mestrado, PPGQ, Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

¹⁷ BELARRA *et al.*; *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

¹¹⁸ RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1450-1475.

⁹⁰ L'VOV, B. L.; *Spectrochim Acta* 17 (1961) 761-770.

amostragem de sólidos, em função da dificuldade de introdução da amostra no sistema de atomização convencional.¹⁴¹

A introdução direta de amostras na forma sólida em AAS oferece como principais vantagens melhores limites de detecção e a eliminação da etapa de decomposição da amostra, reduzindo o risco de contaminação e perda de analito. Além disso, não é necessária a etapa de diluição, os resultados são obtidos rapidamente, menores quantidades de amostra são necessárias para a quantificação e não é requerido o uso de reagentes tóxicos ou perigosos. Porém, a SS-AAS pode apresentar alguns problemas como a dificuldade de manipulação da amostra, a dificuldade na etapa de calibração e a baixa precisão nos resultados obtidos.^{17,83,118,119,123}

Para minimizar os inconvenientes apresentados pela SS-AAS, assim como assegurar uma distribuição mais homogênea do analito, uma vez que geralmente são utilizadas pequenas massas de amostra, são necessários alguns procedimentos de preparo da amostra.^{84,86}

2.3.3.1. Preparo de amostras para SS-AAS

A forma mais usual de fazer a determinação de contaminantes em uma amostra sólida tem sido a conversão desta amostra em uma solução, através de procedimentos de decomposição. Cabe salientar que a etapa de decomposição é a mais onerosa e demorada das etapas do procedimento analítico e, quanto menor o número de etapas de preparo de amostra envolvidas, mais rápida será a determinação dos elementos em uma dada amostra. Desta forma, a possibilidade de analisar diretamente as amostra sólidas, sem nenhum ou com mínimo tratamento prévio, deve ser vista como uma alternativa vantajosa e que minimiza o risco de ocorrência de erros sistemáticos, tais como contaminações e perdas por volatilização.¹⁰⁹

¹⁴¹ WELZ, B.; *Spectrochim Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

¹⁷ BELARRA *et al.*; *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

⁸³ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 1-19.

¹¹⁸ RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1450-1475.

¹¹⁹ RESANO *et al.*; *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 385-395.

¹²³ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, Bookman, 2002, 252-274.

⁸⁴ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 21-127.

⁸⁶ LANGMYHR, F. J.; *Analyst* 104 (1979) 993-1016.

¹⁰⁹ NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V.; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 104-140.

Normalmente, para a análise direta de amostras sólidas ou sob forma de suspensão, são necessárias algumas etapas de preparo antes da introdução das mesmas no sistema de atomização. A maioria destas operações envolve procedimentos físicos, que também são necessários para análise de soluções, tais como: secagem, cominuição, classificação granulométrica e pesagem.⁸³

A secagem até massa constante é um procedimento comum para amostras sólidas que apresentam água em quantidade variável e em forma não determinada. Em muitos casos (solos, rochas, minérios, sedimentos) a secagem pode ser feita a 105 °C, desde que não haja possibilidade de perda de elementos voláteis e, excepcionalmente, degradação térmica da amostra. Alternativamente, a secagem pode ser feita em dessecador, ou por liofilização, processo pelo qual a amostra é inicialmente congelada e depois seca sob vácuo.^{86,122}

Por sua vez, a redução do tamanho de partícula faz-se necessária para melhorar a homogeneidade, aumentando também a relação entre a área superficial e o volume de amostra.¹²² O tempo de cominuição depende do tamanho de partícula desejado, bem como da composição e quantidade de amostra.^{41,92} Este tempo pode ser reduzido através do emprego da moagem criogênica, que possibilita a obtenção de menor tamanho de partícula e minimiza perdas de espécies voláteis.^{122,148} O tamanho das partículas é importante na SS-AAS para assegurar a representatividade das amostras, bem como evitar entupimento dos equipamentos quando suspensões são aspiradas através de capilares. Deste modo, os métodos de atomização por chama normalmente exigem partículas de diâmetro inferior a 10 µm. Na GF AAS, partículas de 500 µm de diâmetro, ou maiores, podem ser utilizadas quando o analito encontra-se uniformemente distribuído na amostra. Entretanto, para amostras com distribuição heterogênea do analito, deve-se utilizar partículas com diâmetro inferiores a 50 µm.^{122,126}

A influência do tamanho de partícula entre 10 e 105 µm sobre a precisão dos resultados foi estudada na determinação de Hg em amostras de sulfeto de ferro. Os resultados obtidos indicaram que a utilização de partículas de menor tamanho

⁸³ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 1-19.

⁸⁶ LANGMYHR, F. J.; *Analyst* 104 (1979) 993-1016.

¹²² SANTOS Jr, D.; KRUG, F. J.; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 59-103.

⁴¹ EBDON, L.; FOULKES, M.; SUTTON, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 213-229.

⁹² MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. A.; *Quim. Nova* 21 (1998) 459-466.

¹⁴⁸ ZEISLER, R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 376-379.

¹²⁶ STOEPLER, M.; KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 1-19.

aumenta a precisão das medições.⁸⁵ Partículas de tamanho muito reduzido, além de necessitarem do uso de sistemas enérgicos para cominuição de amostras de maior dureza,^{122,129} apresentam problemas de retenção nas paredes do equipamento por cargas eletrostáticas.⁴⁶ Desta forma, geralmente são utilizadas partículas de dimensões entre 30 e 100 μm , mesmo em atomizadores por chama, sem comprometer a precisão e exatidão dos resultados.^{62,86}

2.3.3.2. Calibração para análise elementar por SS-AAS

Alguns autores^{15,84} consideram a etapa de calibração uma questão essencial, principalmente para análise direta de sólidos, devido aos efeitos negativos causados pelas diferenças nos processos de vaporização e atomização do analito, dependendo da forma com que o mesmo está presente na matriz da amostra.

A principal dificuldade encontrada nas determinações por SS-AAS está na seleção de um procedimento adequado de calibração, uma vez que diferentes tipos de ligações entre o analito e a matriz sólida podem influenciar no sinal do analito, por problemas na vaporização ou cinética de atomização.¹¹⁰ Desta forma, a obtenção do sinal de absorção atômica em área de pico, ao contrário do sinal obtido em altura de pico, é recomendado para compensar variações no perfil do sinal de absorbância em função das características da matriz da amostra.^{86,136}

A calibração dos equipamentos para SS-AAS pode ser feita com a utilização de materiais de referência certificado (CRM), com padrões sólidos sintéticos, pelo método da adição de solução de referência ou com solução de referência aquosa.^{18,19, 84,86} Idealmente, para análise de sólidos, a calibração deve ser feita com material de referência certificado sólido, de composição similar à matriz da amostra e, preferencialmente, com quantidade similar de analito.^{19,84}

⁸⁵ LANGMYHR, F. J.; *Talanta* 24 (1977) 277-282.

¹²² SANTOS Jr, D.; KRUG, F. J.; in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras*. CENA/USP, 2008, 59-103.

¹²⁹ SURYANARAYANA, C.; *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001) 1-184.

⁴⁶ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.

⁶² GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1672-1675.

⁸⁶ LANGMYHR, F. J.; *Analyst* 104 (1979) 993-1016.

¹⁵ BAXTER, D. C.; FRECH, W.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.

⁸⁴ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 21-127.

¹¹⁰ NOWKA *et al.*; *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 533-540.

¹³⁶ VANHAECKE *et al.*; *Anal. Chem.* 72 (2000) 4310-4316.

¹⁸ BENDICHO, C.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

¹⁹ BERGLUND, M.; BAXTER, D. C.; *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1567-1586.

O uso de soluções aquosas como material de referência para calibração, em relação ao uso de CRM sólido, apresenta algumas vantagens, tais como facilidade na aquisição de reagentes ou de preparo de soluções de referência, rapidez e facilidade no procedimento de calibração, além de ser praticamente livre de problemas relacionados à heterogeneidade.⁸⁴ Além disso, a calibração com solução aquosa contorna os inconvenientes encontrados na calibração por CRM sólido, como o alto custo para obtenção destes materiais e a dificuldade de se obter, tanto a matriz de composição semelhante à da amostra, quanto o elemento de interesse nos materiais de referência disponíveis.^{84,86}

2.3.4. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com chama (SS-F AAS)

A amostragem direta de sólidos em F AAS (SS-F AAS) pode ser dividida em duas modalidades.¹⁴⁵ A primeira consiste na aspiração da amostra na forma de suspensões,^{25,57,95,131,131} enquanto a segunda busca a introdução direta da amostra sólida (seca e finamente moída) diretamente sobre a chama, através da utilização de dispositivos mecânicos ou pneumáticos.^{33,62}

Um dos primeiros trabalhos para análise por SS-F AAS, foi desenvolvido por Venghiattis,¹³⁵ em 1967. O sistema foi utilizado para determinação de Ag, Au, Bi, Hg e Ni em amostras geológicas. A amostra foi misturada com um combustível sólido que era queimado abaixo do caminho do feixe óptico do espectrômetro. A ignição da mistura foi produzida por um filamento incandescente. Apesar do autor não obter resultados muito precisos, o sistema apresentou sensibilidade superior à F AAS convencional, além de eliminar a etapa de dissolução da amostra.

Kashiki e Oshima,⁷² em 1970, apresentaram um sistema de análise de sólidos em suspensão, para determinação de Co e Mo em amostra de catalisadores à base de alumina. Neste sistema, uma suspensão da amostra foi preparada em

⁸⁴ KURFURST, U.; in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis*, Springer, 1998, 21-127.

⁸⁶ LANGMYHR, F. J.; *Analyst* 104 (1979) 993-1016.

¹⁴⁵ WILLIS, J. B.; *Anal. Chem.* 47 (1975) 1752-1758.

²⁵ BURROWS, J. A.; HEERDT, J. C.; WILLIS, J. B.; *Anal. Chem.* 37 (1965) 579-582.

⁵⁷ GILBERT Jr, P. T.; *Anal. Chem.* 34 (1963) 1025-1026.

⁹⁵ MASON, J. L.; *Anal. Chem.* 35 (1962) 874-875.

¹³¹ TAYLOR, J. H.; BARTELS, T. T.; CRUMP, N. L.; *Anal. Chem.* 43 (1971) 1780-1784.

³³ COUDERT, M.; VERGNAUD, J. M.; *Anal. Chem.* 42 (1970) 1303-1304.

⁶² GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1672-1675.

¹³⁵ VENGHIATTIS, A. A.; *A Spectrochim. Acta Part B* 23 (1967) 67-78.

⁷² KASHIKI, M.; OSHIMA, S.; *Anal. Chim. Acta* 51 (1970) 387-392.

metanol e mantida sob agitação, através de um vibrador eletromagnético, enquanto era nebulizada pneumaticamente até a chama. A quantidade de amostra introduzida no atomizador era controlada pela taxa de vibração e vazão do gás oxidante no nebulizador. Para a determinação de Co e Mo, os autores observaram sensibilidade equivalente com a obtida pelo método convencional.

Coudert e Vergnaud³³ propuseram a introdução direta de amostras sólidas no queimador, para determinação de Pd em catalisadores químicos. Neste sistema, a amostra era introduzida na base do queimador por uma haste, controlada por um motor elétrico, sendo conduzida pela corrente de gás até a chama (Figura 9). Apesar da boa correlação apresentada entre a massa de amostra introduzida e o sinal analítico obtido, este sistema apresentou sensibilidade inferior ao procedimento de introdução de solução.

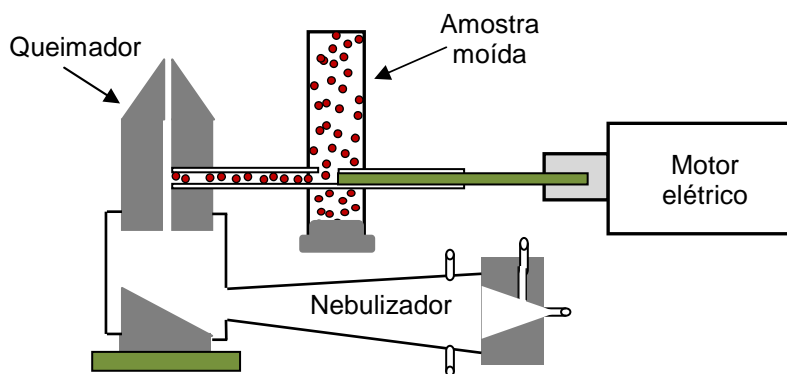


Figura 9. Sistema de amostragem de sólidos utilizando um motor elétrico para introdução de amostras na base do queimador (adaptado da ref. 33).

Govindaraju *et al.*⁶¹ desenvolveram um sistema denominado *iron screw rod technique*, inicialmente para determinação de Rb em amostras de rocha. O sistema era constituído de uma haste de ferro impregnada com partículas da amostra. No momento da análise, a haste contendo a amostra era posicionada sobre o queimador (Figura 10). Foi possível impregnar quantidades de até 75 mg de amostra na haste de ferro. Além disso, os autores utilizaram este sistema para a determinação de Rb e Li,⁶⁰ Cs⁵⁹ e Pb⁶² em amostras de rocha, obtendo resultados

³³ COUDERT, M.; VERGNAUD, J. M.; *Anal. Chem.* 42 (1970)1303-1304.

⁶¹ GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Chem. Geol.* 8 (1971) 131-137.

⁶⁰ GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Bull. Soc. Fr. Ceram.* 96 (1972) 47-52.

⁵⁹ GOVINDARAJU *et al.*; *At. Absorp. Newsl.* 12 (1973) 73-76.

⁶² GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUARD, C.; *Anal. Chem.* 46 (1974) 1672-1675.

com coeficiente de variação entre 10 e 15% para concentrações na ordem de 1 a $10 \mu\text{g g}^{-1}$.

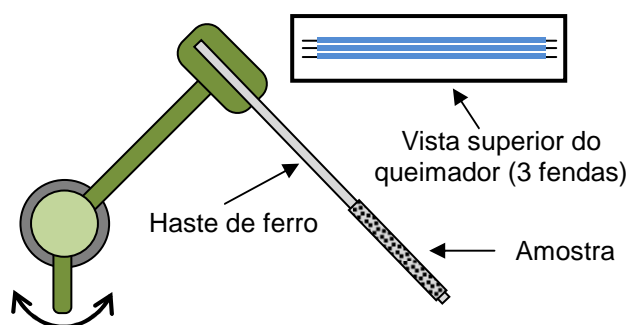


Figura 10. Sistema de amostragem de sólidos utilizando *iron screw rod technique* (adaptado da ref. 62).

De maneira geral, a amostragem direta, com aspiração da amostra moída ou em suspensão, apresentou uma série de problemas, principalmente pela não adequação dos nebulizadores convencionais quando utilizados para este fim. Uma alternativa seria a separação das etapas de vaporização e atomização da amostra, através de duas unidades de aquecimento conjugadas, fazendo com que esta atinja a chama já na forma de um gás ou aerossol.^{21,90} Os principais sistemas desenvolvidos consistem na combinação *on-line* de duas fontes de alta temperatura. A primeira fonte produz espécies gasosas da amostra sólida ou líquida, que são aspiradas pelo sistema de nebulização até a segunda fonte, responsável pela atomização das espécies gasosas.⁷⁰

Seguindo esta tendência, Kántor *et al.*⁷¹ desenvolveram um sistema de nebulização térmica com vaporização da amostra a laser, associado ao sistema de atomização convencional da técnica de F AAS denominado *laser and flame*. Um feixe de laser, produzido por um cristal de neodímio, foi aplicado sobre a amostra sólida e o vapor gerado foi recolhido numa câmara de vidro. Após, a amostra vaporizada foi aspirada pela câmara de nebulização até a chama do espectrômetro, onde ocorria a atomização (Figura 11a). O sistema foi utilizado pelos autores para determinação de Fe em ligas de Ni (RSD de 7%), além da determinação de Cd, Cu,

²¹ BEZUR, L.; VARGA, L.; *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

⁹⁰ L'VOV, B. L.; *Spectrochim Acta* 17 (1961) 761-770.

⁷⁰ KÁNTOR, T.; *Spectrochim. Acta Part B* 38 (1983) 1483-1495.

⁷¹ KÁNTOR *et al.*; *Talanta* 23 (1976) 585-586.

Fe, Na e Zn em soluções, com LD de 100, 400, 1000, 80 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Kántor *et al.*⁶⁹ também desenvolveram um sistema de nebulização térmica com a utilização de uma câmara com arco elétrico para vaporização da amostra. Nesta câmara de amostragem, um arco elétrico foi produzido entre dois eletrodos de grafite. A amostra foi colocada entre os dois eletrodos, sendo vaporizada sob a ação do arco elétrico (Figura 11b). Os autores verificaram que este sistema apresentou LD inferior em até duas ordens de grandeza, quando comparado com o procedimento convencional de determinação por F AAS, para Cd, Pb e Zn em amostras de cobre (0,08, 0,7 e 0,11 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Cd, Pb e Zn, respectivamente).

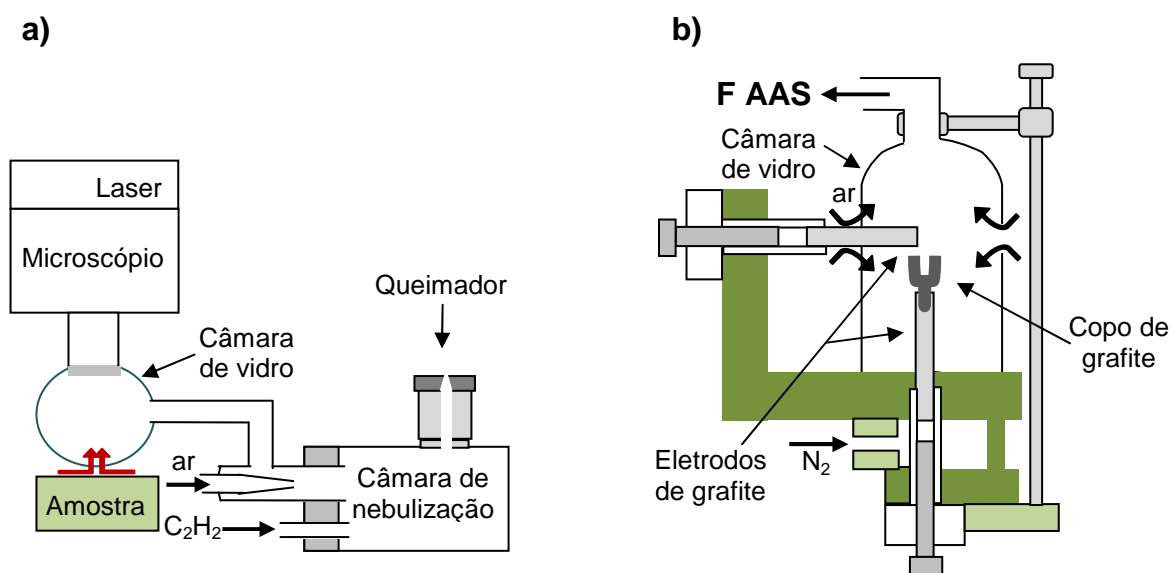


Figura 11. Sistema de amostragem de sólidos por a) *laser and flame* (adaptado da ref. 71) e b) arco elétrico (adaptado da ref. 69).

Em 1984, Kanipayor *et al.*⁶⁸ propuseram um sistema de análise de amostras sólidas através da combinação entre a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) e a F AAS. Neste sistema, a amostra era vaporizada em um tubo de grafite e, posteriormente, atomizada em uma cela de quartzo, em forma de T, disposta diretamente sobre a chama (Figura 12). Os autores verificaram uma redução na sensibilidade de 10 a 200 vezes em comparação aos resultados encontrados por GF AAS, para a determinação de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Se em amostras biológicas e geológicas. Contudo, o sistema possibilitou a

⁶⁹ KÁNTOR, T.; FODOR, P.; PUNGOR, E.; *Anal. Chim. Acta* 102 (1978) 15-23.

⁶⁸ KANIPAYOR *et al.*; *Anal. Chim Acta* 166 (1984) 39-49.

utilização de massas de amostra de até 200 mg, minimizando problemas de heterogeneidade.

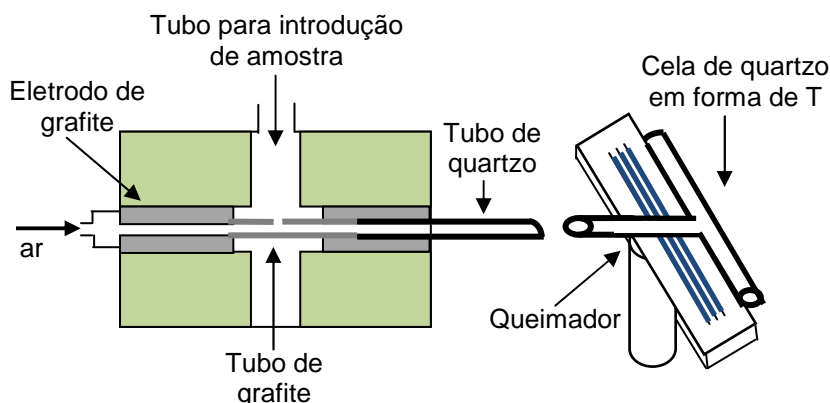


Figura 12. Sistema de amostragem de sólidos utilizando um tubo de grafite para vaporização da amostra sólida e posterior determinação por F AAS (adaptado da ref. 68).

Berndt,²⁰ utilizou lâmpadas (150 W) com emissão de radiação na região do infravermelho por 90 s, como fonte de energia para a vaporização de amostras biológicas, para determinação de elementos voláteis (Ag, As, Bi, Cd, Hg, Pb, Se, Te, Tl e Zn). A amostra era colocada sobre uma plataforma de grafite e sofria combustão sob incidência da radiação das lâmpadas. Os vapores formados foram carregados com o auxílio de um fluxo de ar até o sistema de nebulização do espectrômetro (Figura 13). Neste sistema, o autor conseguiu utilizar até 10 mg de amostra, obtendo LD de 20 ng absoluto para Pb, com RSD de 3% para amostras de tecido vegetal.

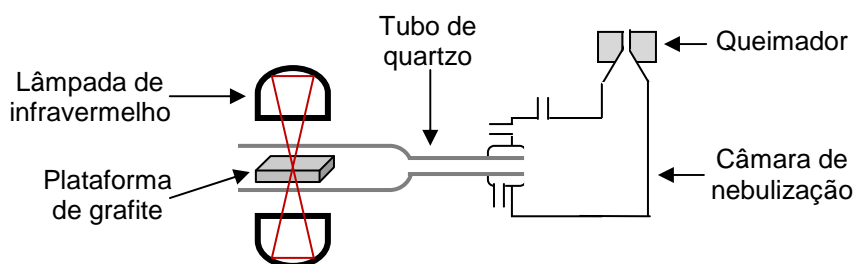


Figura 13. Sistema de SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas (adaptado da ref. 20).

O sistema desenvolvido por Berndt²⁰ foi utilizado por Campos *et al.*,²⁷ para a determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em amostras biológicas. Os autores utilizaram três

²⁰ BERNDT, H.; *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1121-1128.

²⁷ CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; BERNDT, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.

lâmpadas com emissão de radiação na região do infravermelho como fonte de energia para vaporizar até 10 mg de amostra, obtendo sensibilidade uma ordem de grandeza superior à encontrada pela técnica de F AAS convencional. Os autores verificaram melhoras na sensibilidade utilizando o mesmo sistema de vaporização. Os gases gerados pela combustão da amostra foram introduzidos em um tubo metálico ou de quartzo posicionado sobre a chama do espectrômetro (Figura 14a).²⁸ A massa de amostra utilizada neste sistema foi de 0,1 a 2 mg, obtendo massa característica (m_0) de 260, 2, 450, 650, 350, 360 e 33 pg para Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Tl e Zn, respectivamente.

O sistema descrito por Campos *et al.*²⁸ foi adaptado por Magalhães *et al.*⁹⁴ para a determinação de Hg em sedimentos de rio. Neste sistema, a amostra (2 a 60 mg) foi vaporizada pela incidência de radiação na região do infravermelho oriunda de três lâmpadas de 150 W, por 30 s. Os vapores gerados pela combustão da amostra foram carregados por um fluxo de ar até uma coluna de amalgamação, posicionada antes do tubo de atomização (Figura 14b). Para reter os interferentes da matriz da amostra, foi utilizada uma pré-coluna de vidro, preenchida com alumina, sílica e óxido cúprico. Uma coluna de quartzo, preenchida com sílica e recoberta com ouro, mantida sob atmosfera inerte, foi utilizada para reter o Hg presente nos vapores da amostra. A dessorção térmica do Hg amalgamado possibilitou a determinação deste elemento em uma cela de quartzo aquecido na chama de um espectrômetro. O LD foi de 0,26 ng e o RSD foi de 7% para 4 mg de amostra.

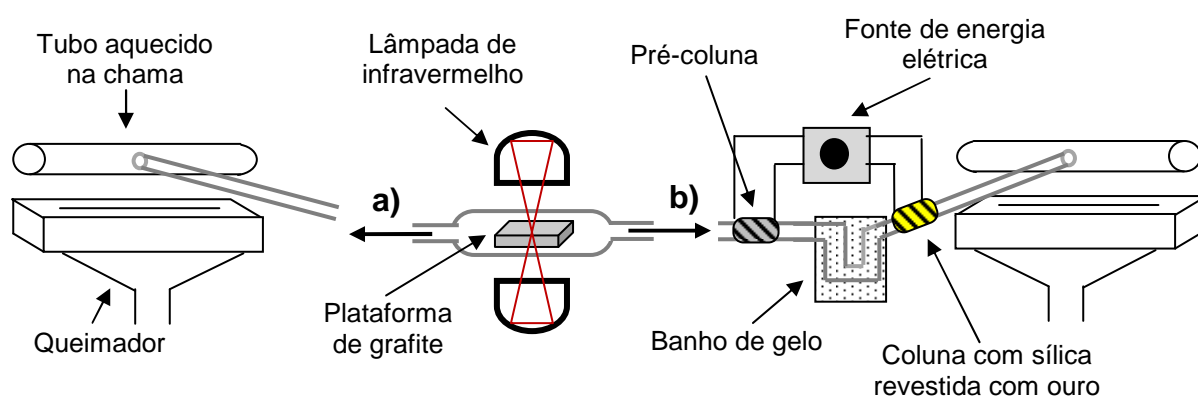


Figura 14. Sistema de SS-F AAS utilizando lâmpadas de radiação no infravermelho para a vaporização de amostras sólidas com a) atomização em cela de quartzo posicionada diretamente sobre a chama do queimador (adaptado da ref. 28) e b) adaptação do sistema para determinação de Hg (adaptado da ref. 94).

²⁸ CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; BERNDT, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.

⁹⁴ MAGALHÃES *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1231-1234.

A utilização de sistemas conjugados de vaporização de amostras e posterior atomização também foram estudados por Bezur e Varga²¹ para a determinação de Cd em amostras de CdCl₂, Cd(NO₃)₂, CdCO₃ e CdSO₄. Os autores verificaram a influência de diferentes configurações de conexão entre o sistema de vaporização eletrotérmico da amostra com o sistema de atomização por F AAS. No sistema denominado *direct thermo-AAS* (Figura 15a), as amostras foram vaporizadas num copo de grafite, diretamente sobre a chama de um queimador móvel, proporcionando a imediata atomização dos constituintes da fase gasosa. No sistema denominado *indirect thermo-AAS* (Figura 15b), os vapores da amostra, queimada em um tubo de grafite, foram carregados por um fluxo de argônio à câmara de nebulização de um espectrômetro.

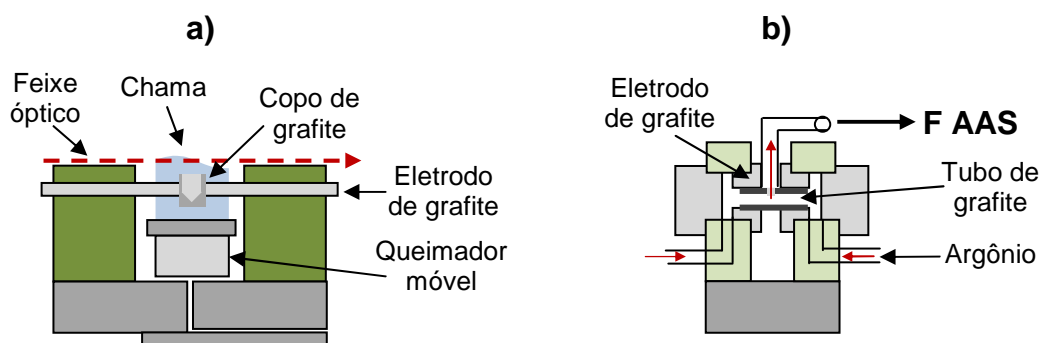


Figura 15. Sistema de vaporização eletrotérmica de amostras sólidas a) diretamente sobre a chama de um queimador móvel e b) introdução dos vapores da amostra através da câmara de nebulização (adaptado da ref. 21).

Em 1998, Alvarado e Jaffé² propuseram um sistema de atomização utilizando um tubo de grafite aquecido sobre a chama de um equipamento de F AAS (Figura 16), para determinação de Pb em fígado bovino após procedimento de decomposição, obtendo LD absoluto 50 vezes inferior ao obtido por F AAS e RSD na ordem de 12%. Posteriormente, o mesmo sistema foi utilizado para determinação de Pb em amostras de fígado bovino com sólido em suspensão.³ A suspensão da amostra foi filtrada em filtro de celulose, o qual foi cortado em discos de 32 mm de diâmetro e cada disco, com aproximadamente 0,8 mg de amostra, foi introduzido no

²¹ BEZUR, L.; VARGA, L.; *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.

² ALVARADO, J.; JAFFÉ, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 37-40.

³ ALVARADO, J.; JAFFÉ, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1297-1300.

tubo de grafite. Os autores observaram que o sistema foi viável apenas para determinação de elementos voláteis.

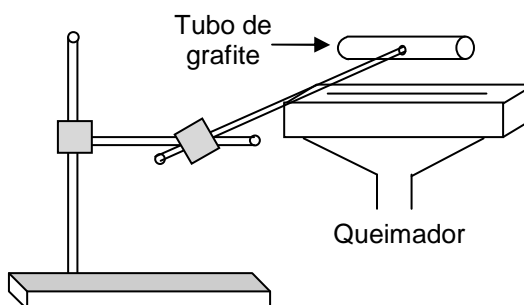


Figura 16. Sistema utilizando tubo de grafite posicionado sobre a chama para atomização (adaptado da ref.3).

Flores *et al.*⁴⁶ desenvolveram, em 2001, um dispositivo para introdução de amostras sólidas em um espectrômetro de F AAS. O sistema proposto pelos autores consiste em um tubo de vidro com uma câmara de amostragem e duas válvulas. A amostra pulverizada (0,05 a 1,0 mg) foi diretamente pesada em um recipiente de polietileno, conectado ao sistema. O tubo de vidro (Figura 17) é conectado a uma cela de quartzo, em forma de T com uma fenda superior, aquecido na chama, onde ocorriam as etapas de vaporização e atomização. A amostra foi carregada até o tubo aquecido na chama pela ação da válvula 1, permitindo a conexão do recipiente que continha a amostra com um fluxo de ar que passava constantemente pelo sistema. Na determinação de Cu em fígado bovino pelo sistema proposto, os autores obtiveram resultados sem diferença significativa em relação aos resultados obtidos por F AAS convencional, após decomposição da amostra. Além disso, a sensibilidade da técnica foi melhorada 7 vezes, o LD foi de $16 \mu\text{g g}^{-1}$ na amostra sólida, a m_0 para Cu foi de 1,5 ng e o RSD de aproximadamente 5%. A calibração do sistema foi feita com CRM de matriz semelhante a da amostra.

⁴⁶ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.

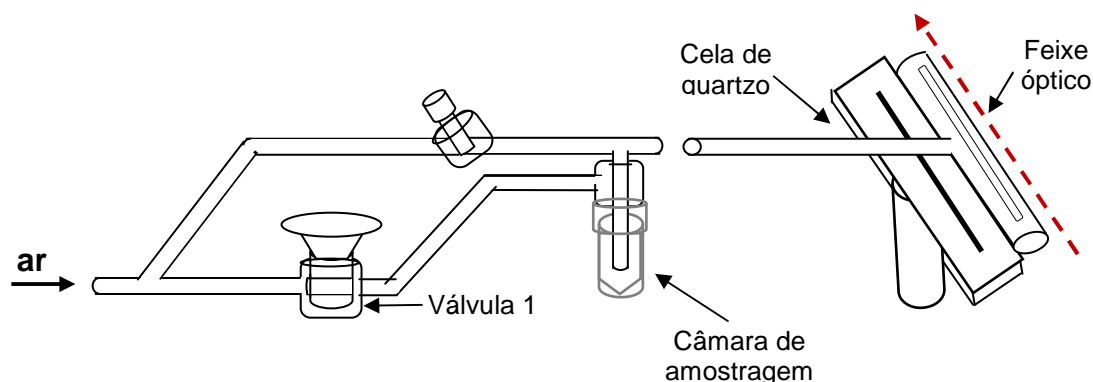


Figura 17. Sistema para SS-F AAS com aspiração da amostra pulverizada diretamente em um tubo de quartzo aquecido na chama (adaptado da ref. 46).

Este sistema foi utilizado para determinação de Cd em tecidos biológicos (LD de $0,27 \mu\text{g g}^{-1}$, m_0 de $0,29 \text{ ng}$ e RSD menor que $6,7\%$),⁴⁷ Cd em sedimentos marinhos e de rio (LD de $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$, m_0 de $0,21 \text{ ng}$ e RSD menor que 7%),⁴⁹ Cu em plantas medicinais (LD de $1,2 \mu\text{g g}^{-1}$, m_0 de $0,8 \text{ ng}$ e RSD menor que 8%),⁵¹ Mn em amostras de carvão (LD de $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$, m_0 de $1,9 \text{ ng}$ e RSD menor que 6%)⁴⁸ e Au em amostras de solo (LD de $0,48 \mu\text{g g}^{-1}$, m_0 de $0,35 \text{ ng}$ e RSD menor que 5%).¹¹²

Mais recentemente, algumas modificações no sistema proposto por Flores *et al.*⁴⁶ foram feitas por Costa *et al.*³² para a determinação de Cd em amostras biológicas, possibilitando a utilização de massas maiores de amostra no sistema de amostragem direta de sólidos por F AAS. Neste trabalho, os autores utilizaram uma cela de quartzo com uma fenda superior, posicionada entre o queimador e o caminho do feixe óptico, onde ocorre a etapa de atomização. As amostras ($0,5$ a 7 mg) foram pesadas em cápsulas de papel e conduzidas por um êmbolo de quartzo até a cela. Um fluxo de O_2 , passando pelo êmbolo até atingir a amostra, auxiliou na queima e na condução dos vapores da amostra até a chama, no caminho do feixe óptico (Figura 18). Os autores verificaram que os resultados obtidos pelo sistema proposto foram concordantes com os resultados encontrados nas determinações por GF AAS (94 a 106%), após a decomposição da amostra. O LD foi de $0,23 \mu\text{g g}^{-1}$, a m_0 foi de $0,34 \text{ ng}$ e o RSD foi inferior a 8% . Foi observado pelos autores, que a

⁴⁷ FLORES *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2187-2193.

⁴⁹ FLORES *et al.*; *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 769-772.

⁵¹ FLORES *et al.*; *Microchem. J.* 77 (2004) 113-118.

⁴⁸ FLORES *et al.*; *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 199-204.

¹¹² PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; MARTINS, A. F.; *Microchim. Acta* 152 (2005) 89-92.

³² COSTA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 583-588.

principal limitação deste sistema foi a necessidade de CRM de composição semelhante a da amostra para viabilizar o procedimento de calibração, além da aplicabilidade do sistema apenas para elementos voláteis, devido a temperatura do sistema.

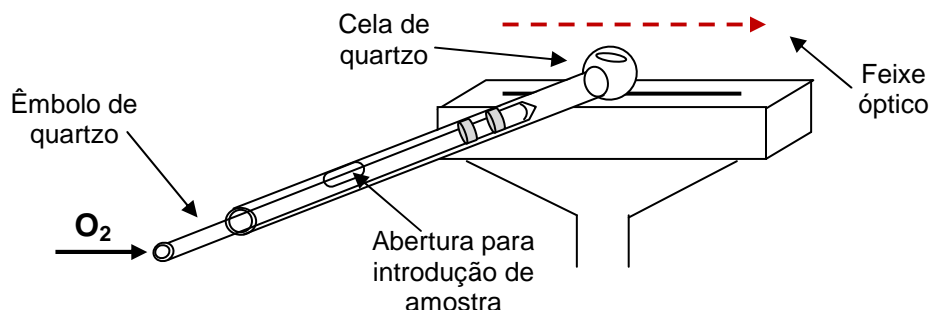


Figura 18. Sistema para SS-F AAS, com vaporização e atomização da amostra encapsulada na chama de um espectrômetro (adaptado da ref. 32).

Utilizando o mesmo sistema desenvolvido por Costa *et al.*,³² Flores *et al.*⁵² determinaram Cd e Pb em amostras de plantas medicinais. A amostra, finamente moída, foi misturada com grafite de alta pureza e introduzida, na forma de comprimido de até 100 mg, na cela de quartzo. A calibração para Cd foi feita com solução de referência aquosa adicionada sobre comprimido de grafite, enquanto que para Pb, foi feita com diferentes massas de CRM sólido. O LD obtido para Cd e Pb foi de 0,012 e 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A m_0 foi de 58 pg para Cd e de 790 pg para Pb. O RSD foi inferior a 10%.

Com base nos sistemas até aqui discutidos, os quais mostram que a sensibilidade da técnica de F AAS pode ser melhorada em conjunto com aplicação de técnicas de amostragem direta de sólidos, a seguir são descritos os procedimentos desenvolvidos no presente trabalho para utilização da técnica de SS-FF-AAS para determinação de Mn e Ni em amostras de coque de petróleo.

³² COSTA *et al.*; *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 583-588.

⁵² FLORES *et al.*; *Int. J. Environ. An. Ch.* 89 (2009) 129-140.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

SIGILO INDUSTRIAL

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

SIGILO INDUSTRIAL

5. CONCLUSÃO

O sistema de amostragem direta de sólidos, proposto neste estudo, caracterizou-se pela facilidade de operação e de adaptação ao espectrômetro de absorção atômica utilizado. Uma das principais vantagens encontrada com este sistema foi a possibilidade de determinação de contaminantes em amostra de difícil decomposição, exemplificado neste trabalho pela determinação de Mn e Ni em coque de petróleo. Foram utilizadas para comparação dos resultados técnicas que fazem uso da amostra em solução, o que tornou necessário encontrar um procedimento de decomposição adequado para este tipo de amostra. Foi avaliada a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas e a decomposição por MIC. Os resultados mostraram a necessidade de utilização de sistemas com elevada temperatura e pressão para que a decomposição fosse possível. Adicionalmente, equipamentos utilizados para decomposição por via úmida que operam sob alta pressão e temperatura, não são comumente empregados para este tipo de amostra. Quando comparada com a decomposição por via seca, a massa de amostra decomposta é relativamente baixa, o que pode comprometer o LD da técnica de determinação utilizada. Além disso, a decomposição por MIC, apesar de possuir uma boa eficiência na solubilização da amostra, necessita de condições apropriadas (suportes de quartzo e reagentes adicionais).

A determinação por SS-FF-AAS proposta neste estudo, agrega a maioria das vantagens encontradas por outras técnicas com determinação direta de sólidos, tais como rapidez na determinação, mínima manipulação da amostra, não faz uso de ácidos ou outros reagentes químicos e não necessita da etapa de decomposição e diluição da amostra. O sistema permitiu a utilização de até 62 mg de amostra, minimizando problemas de falta de homogeneidade, contribuindo para a obtenção de resultados com boa precisão (RSD < 9 e 6,8% para Mn e Ni, respectivamente). Foram obtidas melhoras no LD de até cinco vezes em relação a F AAS convencional, sendo de 0,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Mn e 0,82 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni. Cabe destacar que, através das otimizações feitas, foi possível a calibração do sistema proposto com solução de referência aquosa.

Os resultados obtidos para Mn e Ni não apresentaram diferença estatística

(análise de variância - ANOVA, nível de confiança de 95%) quando comparados com os resultados obtidos por ICP-MS e ICP OES, após decomposição por via úmida e por MIC. Ademais, a determinação de Mn e Ni em CRM apresentou concordância superior a 96% com o valor certificado.

A cela de quartzo utilizada apresentou boa durabilidade. Durante as otimizações do sistema para determinação de Mn e Ni, somente uma cela de quartzo foi utilizada, apresentando tempo de vida útil de aproximadamente 750 h com a chama ligada. Ao longo deste estudo, mesmo com o desgaste natural da cela de quartzo, não foi observada perda de amostra nas paredes do tubo de quartzo, flutuações no sinal e efeito de memória. Adicionalmente, a presença de um tubo aquecido na chama aliado ao sistema SS-FF-AAS proposto, possibilitou a determinação de Mn e Ni com mínimo sinal de fundo. Além disso, à presença de uma fenda no tubo superior é associada a determinação de Ni, que apresenta características refratárias, em sistemas com amostragem de sólidos e atomização utilizando uma chama como fonte de energia.

Em comparação aos procedimentos convencionais para determinação destes metais em coque de petróleo, tanto os que utilizam uma etapa prévia de preparo da amostra (ASTM D-5056, D-5600), quanto os que utilizam a determinação direta (ASTM D-6376), o sistema proposto neste estudo possibilita a determinação em uma mesma faixa de concentração, com LD na mesma ordem de grandeza e com baixo valor agregado. Além disso, com o sistema SS-FF-AAS, os resultados foram obtidos de forma rápida, precisa e exata, podendo ser proposto como alternativa à metodologia oficial para a determinação de Mn e Ni em amostra de coque de petróleo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEIXO, P. C.; SANTOS JÚNIOR, D.; TOMAZELLI, A. C.; RUFFINI, I. A.; BERNDT, H.; KRUG, F. J.; Cadmium and lead determination in foods by beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted sample preparation, *Anal. Chim. Acta* 512 (2004) 329-337.
2. ALVARADO, J.; JAFFÉ, R.; Tube in flame atomization: a way of enhancing detection limits in flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 37-40.
3. ALVARADO, J.; JAFFÉ, R.; Determination of lead by atomic absorption spectrometry using tube-in-flame atomization and solid sampling, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1297-1300.
4. AMORIM, F. A. C.; BEZERRA, M. A.; Online preconcentration system for determination ultratrace amounts of Cd in vegetal samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta* 159 (2007) 183-189.
5. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4175-96, *Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants*, 1996.
6. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 4421-94, *Standard test method for volatile matter in petroleum coke*, 1994.
7. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5056-02, *Standard test method for trace metals in petroleum coke by atomic absorption*, 2002.
8. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 5600-98, *Standard test method for trace metals in petroleum coke by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)*, 2003.
9. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 6376-99, *Standard test method for sulfur in petroleum coke by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy*, 1999.
10. ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; PANIZ, J. N. G.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS, *At. Spectrosc.* 29 (2008) 157-164.
11. ANTON PAAR GmbH, *Multiwave 3000[®], Microwave Sample Preparation System*; Software version v1.27-Synt, Graz, Austria, 2003.
12. BARIN, J. S.; BARTZ, F. R.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; Microwave-induced combustion coupled to flame furnace atomic absorption spectrometry for determination of cadmium and lead in botanical samples, *Anal. Chem.* 80 (2008) 9369-9374.
13. BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G.; Trends in sample preparation using combustion techniques, in ARRUDA, M. A. Z.; *Trends in sample preparations*, Nova Science Publishers, New York, 2007, 53-82.

14. BARNARD, J. A.; BRADLEY, J. N.; *Flame and Combustion*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 1985, (a) 2-3, (b) 132-162, (c) 184-206.
15. BAXTER, D. C.; FRECH, W.; On the direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 253-263.
16. BEATY, R. D.; KERBER, J. D.; *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrometry*, PerkinElmer Instruments, Shelton, USA, 2002, 4.1-4.6.
17. BELARRA, M. A.; RESANO, M.; VANHAECKE, F.; MOENS, L.; Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.
18. BENDICHO, C.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.
19. BERGLUND, M.; BAXTER, D. C.; Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1567-1586.
20. BERNDT, H.; Probeneintragssystem MIT probenverbrennung oder probenvorverdampfung für die lösungsspektralanalyse, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 1121-1128.
21. BEZUR, L.; VARGA, L.; Development of thermo-AAS instrumentation to evaluate the volatilization of metals from different matrices, *Microchem. J.* 51 (1995) 319-330.
22. BLAKLEY, C. R.; McADAMS, M. J.; VESTAL, M. L.; Crossed-beam liquid chromatograph-mass spectrometer combination, *J. Chromatogr.* 158 (1978) 261-276.
23. BOTTO, R. I.; Sample preparation for crude oil, petroleum products and polymers, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 683-721.
24. BROWN, A. A.; ROBERTS, D. J.; KAHOKOLA, K. V.; Methods for improving the sensitivity in flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 201-204.
25. BURROWS, J. A.; HEERDT, J. C.; WILLIS, J. B.; Determination of wear metals in used lubricating oils by atomic absorption spectrometry, *Anal Chem.* 37 (1965) 579-582.
26. BYE, R.; Atom concentrator tube-flame atomic absorption spectrometry for organic solutions of metals, *Anal. Proc. Inc. Anal. Commun.* 31 (1994) 89-90.
27. CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; BERNDT, H.; A new technique for direct analysis of combustible solids by flame atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* 1 (1990) 66-71.
28. CAMPOS, R. C.; CURTIUS, A. J.; BERNDT, H.; Combustion and volatilization of solid samples for direct atomic absorption spectrometry using silica or niquel tube furnace atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 669-673.
29. CLAISSE, F.; Fusion and fluxes, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 301-311.

30. COELHO, L. M.; BEZERRA, M. A.; ARRUDA, M. A. Z.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C.; Determination of Cd, Cu and Pb after cloud point extraction using multielemental sequential determination by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS), *Separ. Sci. Technol.* 43 (2008) 815-827.
31. CONVER, T. S.; YANG, J.; KOROPCHAK, J. A.; New developments in thermospray sample introduction for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1087-1104.
32. COSTA, A. B.; MATOS, J. C. P.; MÜLLER, E. I.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 583-588.
33. COUDERT, M.; VERGNAUD, J. M.; Atomic absorption spectrometry for direct determination of metals in powders, *Anal. Chem.* 42 (1970)1303-1304.
34. DAVIES, J.; BERNDT, H.; Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 479 (2003) 215-223.
35. DEAN, J. R.; *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2a. ed., New York, 1997, (a) 33-45, (b) 47-77, (c) 112-115.
36. DEDINA, J.; TSALEV, D. L.; *Hydride generation atomic absorption spectrometry*, John Wiley and Sons, New York, 1995, (a) 17-50, (b) 51-90.
37. DELVES, H. T.; A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrometry, *Analyst* 95 (1970) 431-438.
38. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P.; BRANDÃO, G. P.; The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 939-951.
39. EBDON, L., EVANS, E. H.; FISCHER, A. S.; HILL, S. J.; *An introduction to analytical atomic spectrometry*, John Wiley and Sons, Chichester, England, 1998, 83-108.
40. EBDON, L.; FISCHER, A. S.; BETTI, M.; LEROY, M.; Detection methods for the quantitation of trace elements, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 117-190.
41. EBDON, L.; FOULKES, M.; SUTTON, K.; Slurry nebulization in plasmas, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 213-229.
42. EBDON, L.; HILL, S.; JONES, P.; Application of directly coupled flame atomic absorption spectrometry-fast protein liquid chromatography to the determination of protein-bound metals, *Analyst* 112 (1987) 437-440.
43. EBDON, L.; HILL, S.; JONES, P.; Interface system for directly coupled high-performance liquid chromatography – flame atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1987) 205-210.
44. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels. A brief overview and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

45. FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G.; Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3525-3529.
46. FLORES, E. M. M.; COSTA, A. B.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; PANIZ, J. N. G.; MARTINS, A. F.; Direct flame solid sampling for atomic absorption spectrometry: determination of copper in bovine liver, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1875-1882.
47. FLORES, E. M. M.; PANIZ, J. N. G.; MARTINS, A. F.; DRESSLER, V. L.; MÜLLER, E. I.; COSTA, A. B.; Cadmium determination in biological samples by direct solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2187-2193.
48. FLORES, E. M. M.; PANIZ, J. N. G.; SAIDELLES, A. P. F.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; MÜLLER, E. I.; COSTA, A. B.; Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: determination of manganese in coal samples, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 199-204.
49. FLORES, E. M. M.; PANIZ, J. N. G.; SAIDELLES, A. P.F.; MÜLLER, E. I.; COSTA, A. B.; Direct cadmium determination in sediments samples by flame atomic absorption spectrometry using multivariate calibration procedures, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 769-772.
50. FLORES, E. M. M., Procedimento combinado para decomposição e determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica e desenvolvimento de gerador de hidretos em micela. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 1997.
51. FLORES, E. M. M.; SAIDELLES, A. P. F.; FLORES, E. L. M.; MESKO, M. F.; PEDROSO, M. P.; DRESSLER, V. L.; BITTENCOURT, C. F.; COSTA, A. B.; Determination of copper in medicinal plants used as dietary supplements by atomic absorption spectrometry with direct flame solid analysis, *Microchem. J.* 77 (2004) 113-118.
52. FLORES, E. M. M.; SAIDELLES, A. P. F.; MATTOS, J. C. P.; MULLER, E. I. PEREIRA, J. S. F.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; Determination of Cd and Pb in medicinal plants using solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Int. J. Environ. An. Ch.* 89 (2009) 129-140.
53. GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; *Petroleum refining: technology and economics*, 4th ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2001, 67-81.
54. GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; Beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry: a new flame method, *Anal. Chem.* 72 (2000) 240-246.
55. GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; Beam-injection flame-furnace atomic-absorption spectrometry (BIFF-AAS) with low-pressure sample-jet generation, *Anal. Bional. Chem.* 372 (2002) 695-699.
56. GÁSPÁR, A.; BERNDT, H.; Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS)-a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/l concentration range, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 587-597.
57. GILBERT Jr, P. T.; Direct flame-photometric analysis of powdered materials, *Anal. Chem.* 34 (1963) 1025-1026.

58. GONZÁLEZ, E.; AHUMADA, R.; MEDINA, V.; NEIRA, J.; GONZÁLEZ, U.; Espectrofotometría de absorción atômica con tubo en la llama: aplicación en la determinación total de cádmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos merinos, *Quim. Nova* 27 (2004) 873-877.
59. GOVINDARAJU, K.; HERMANN, R.; MEVELLE, G.; CHOUDARD, C.; Solid sampling flame atomic absorption determination of cesium in silicate rock samples, *At. Absorp. Newsl.* 12 (1973) 73-76.
60. GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUDARD, C.; Direct atomic-absorption analysis on rock powders – determination of rubidium and lithium, *Bull. Soc. Fr. Ceram.* 96 (1972) 47-52.
61. GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUDARD, C.; Direct atomic absorption determination of rubidium on pulverized silicate rock samples, *Chem. Geol.* 8 (1971) 131-137.
62. GOVINDARAJU, K.; MEVELLE, G.; CHOUDARD, C.; Solid sampling atomic absorption determination of lead in rock samples using the iron screw Rod technique, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1672-1675.
63. HALLS, D. J.; The formation of atoms in the air-acetylene flame, *Spectrochim. Acta Part B* 32 (1977) 221-230.
64. HOEHNE, L., Determinação de cádmio e chumbo em sangue por espectrometria de absorção atômica com tubo aquecido na chama após combustão iniciada por microondas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2007.
65. HORNUNG, M.; KRIVAN, V.; Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of high-purity tungsten trioxide and high-purity tungsten blue oxide, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 1177-1191.
66. IVANOVA, E.; BERNDT, H.; PULVERMACHER, E.; Air drive on-line separation and preconcentration on C₁₈ column coupled with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium and lead at $\mu\text{g l}^{-1}$ levels, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1507-1509.
67. JENKINS, D. R.; SUGDEN, T. M.; Radicals and molecules in flame gases, in: DEAN, J.; RAINS, T. C.; *Flame emission and atomic absorption spectrometry*, Marcel Deker, Berkshire, 1969, 151-187.
68. KANIPAYOR, R.; NARANJIT, D. A.; RADZIUK, B. H.; VAN LOON, J. C.; THOMASSEN, Y.; Direct analysis of solid for trace elements by combined electrothermal furnace/quartz T-tube/flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 166 (1984) 39-49.
69. KÁNTOR, T.; FODOR, P.; PUNGOR, E.; Determination of lead, cadmium and zinc in copper by an arc-nebulization and flame atomic absorption technique, *Anal. Chim. Acta* 102 (1978) 15-23.
70. KÁNTOR, T.; New approaches to the separation of evaporation and atomization-excitation in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 38 (1983) 1483-1495.

71. KÁNTOR, T.; PÓLOS, L.; FODOR, P.; PUNGOR, E.; Atomic absorption spectrometry of laser-nebulized samples, *Talanta* 23 (1976) 585-586.
72. KASHIKI, M.; OSHIMA, S.; A new method for the nebulization of solid sample for atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 51 (1970) 387-392.
73. KAYA, G.; YAMAN, M.; Online preconcentration for the determination of lead, cadmium and copper by slotted tube atom trap (STAT)-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 75 (2008) 1127-1133.
74. KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; An investigation of a atom collection phenomena in the atomic absorption spectrometry of copper, *Anal. Chim. Acta* 107 (1979) 191-200.
75. KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; Atom-trapping absorption spectrometry with water-cooled metal collector tubes, *Anal. Chim. Acta* 134 (1982) 271-281.
76. KHALIGHIE, J.; URE, A. M.; WEST, T. S.; Some investigations on the mechanisms of atomization in atomic absorption spectrometry with atom-trapping and electrothermal techniques, *Anal. Chim. Acta* 117 (1980) 257-266.
77. KNAPP, G.; PANHOLZER, A. S.; KETTISCH, P.; Pressure-controlled microwave-assisted wet digestion systems, in KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J.; *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, American Chemical Society, Washington, (1988) 423-451.
78. KOROPCHAK, J. A.; VEBER, M.; Thermospray sample introduction to atomic spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 23 (1992) 113-141.
79. KOWALEWSKA, Z.; RUSZCZYNSKA, A.; BULSKA, E.; Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 351-359.
80. KRATOCHVIL, B.; Sampling and sample preservation for trace element analysis, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 1.
81. KRIVAN, V.; DONG, H. M.; Direct analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high-purity titanium, *Anal. Chem.* 70 (1998) 5312-5321.
82. KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; A sequência analítica, in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 1-12.
83. KURFURST, U.; Characteristics of solid sampling using the graphite furnace, in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis-Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1998, 1-19.
84. KURFURST, U.; General aspects of the graphite furnace solid sampling method, in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis-Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1998, 21-127.

85. LANGMYHR, F. J.; Direct atomic-absorption spectrometry analysis of geological materials-a review, *Talanta* 24 (1977) 277-282.
86. LANGMYHR, F. J.; Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrometry, *Analyst* 104 (1979) 993-1016.
87. LANGMYHR, F. J.; Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrometry, *Analyst* 104 (1979) 993-1016.
88. LAU, C.; HELD, A.; STEPHENS, R.; Sensitivity enhancements to flame AAS by use of flame atom trap, *Can. J. Spectrosc.* 21 (1976) 100-104.
89. LEMOS, V. A.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C.; On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *J. Haz. Mat.* 157 (2008) 613-619.
90. L'VOV, B. L.; The analytical use of atomic absorption spectra, *Spectrochim Acta* 17 (1961) 761-770.
91. L'VOV, B. V.; Trace characterization of powders by atomic-absorption spectrometry, *Talanta* 23 (1976) 109-118.
92. MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. A.; Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, *Quim. Nova* 21 (1998) 459-466.
93. MAGALHÃES, C. E. C.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; Decomposição de materiais orgânicos por combustão, in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 184-251.
94. MAGALHÃES, C. E. C.; KRUG, F. J.; FOSTIER, A. H.; BERNDT, H.; Sediments by atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1231-1234.
95. MASON, J. L.; Flame photometric determination of potassium in unashed plant leaves, *Anal. Chem.* 35 (1962) 874-875.
96. MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z.; Improvements in cobalt determination by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry using an on-line derivatization strategy, *Talanta* 76 (2008) 475-478.
97. MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z.; Online preconcentration/determination of cadmium using grape bagasse in a flow system coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrosc. Lett.* 39 (2006) 755-768.
98. MATUSIEWICZ, H.; Atom trapping and in situ preconcentration techniques for flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1711-1736.
99. MATUSIEWICZ, H.; Wet digestion methods, in: MESTER, Z.; STURGEON, R.; *Comprehensive analytical chemistry. Sample preparation for trace element analysis*, vol. XLI, Elsevier, Amsterdam, 2003, 193-233.

100. MELLO, P. A.; GIESBRECHT, C. K.; ALENCAR, M. S.; MOREIRA, E. M.; PANIZ, J. N. G.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Determination of sulfur in petroleum coke combining closed vessel microwave-induced combustion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Lett.* 41 (2008) 1623-1632.
101. MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P. M.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G.; Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion, *J. Anal. At. Spectrom.* 24 (2009) 911-916.
102. METCALFE, E.; *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1987, (a) 1-22, (b) 134-166.
103. MILESTONE MLS GmbH, Ethos 1, *Advanced in Sample Preparation*, Software version 1, Sorisole, Itália, 2005.
104. MONTASER, A.; *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VHC, Inc., New York, 1 ed. 1998, 964 p.
105. NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine Milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 64 (2004) 912-917.
106. NASCENTES, C. C.; KAMOGAWA, M. Y.; FERNANDES, K. G.; ARRUDA, M. A. Z.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Direct determination of Cu, Mn, Pb and Zn in beer by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 749-753.
107. NEAS, E. D.; COLLINS, M. J.; Microwave heating. Theoretical concepts and equipment design, in KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; *Introduction to microwave sample preparation. Theory and practice*, American Chemical Society, Washington, (1988) 7-32.
108. NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; Decomposições assistidas por radiação micro-ondas, in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 276-325.
109. NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V.; Análise direta de sólidos e suspensões, in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 104-140.
110. NOWKA, R.; MARR, I. L.; ANSARI, T. M.; MÜLLER, H.; Direct analysis of solid samples by GFAAS-determination of trace heavy metals in barytes, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 533-540.
111. OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, R. J.; Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determinations of total chromium in procedure waters from petroleum explorations by ET AAS, *Microchem. J.* 89 (2008) 116-122.
112. PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; MARTINS, A. F.; Anthill earth as a gold occurrence indicator, and gold determination by solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta* 152 (2005) 89-92.

113. PEREIRA, J. S. F.; DIEHL, L. O.; DUARTE, F. A.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; Chloride determination by ion chromatography in petroleum coke after digestion by microwave-induced combustion, *J. Chromatogr. A* 1213 (2008) 249-252.
114. PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M.; Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion, *Spectrochim. Acta Part B*, 64 (2009) 554-558.
115. PEREIRA, M. G.; PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M. A. Z.; Determination of cadmium and lead at low levels by using preconcentration at fullerene coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 515-521.
116. RAMAKRISHNA, T. V.; ROBINSON, J. W.; WEST, P. W.; Determination of copper, cadmium and zinc by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 20-26.
117. RAMÍREZ-MUÑOZ, J.; Basic principles of flame emission, atomic absorption and fluorescence methods, in: DEAN, J.; RAINS, T. C.; Flame emission and atomic absorption spectrometry, Marcel Dekker, Berkshire, 1969, 25-48.
118. RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry. A critical review with focus on solid sampling and slurry analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1450-1475.
119. RESANO, M.; GARCÍA-RUIZ, E.; BELARRA, M. A.; VANHAECKE, F.; MCINTOSH, K. S.; Solid sampling in the determination of precious metals at ultratrace levels, *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 385-395.
120. ROBINSON, J. W.; Observations in atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 465-469.
121. SANT'ANA, F. W.; SANTELLI, R. E.; CASSELLA, A. R.; CASSELLA, R. J.; Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Haz. Mat.* 149 (2007) 67-74.
122. SANTOS Jr, D.; KRUG, F. J.; Tratamentos preliminares, in: KRUG, F. J., *Métodos de preparo de amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Seção Técnica de Biblioteca – CENA/USP, Piracicaba-SP, 2008, 59-103.
123. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de análise instrumental*, Bookman, 5 ed. Porto Alegre, 2002, 252-274.
124. SMITH, F.; ARSENAULT, E. A.; Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta* 43 (1996) 1207-1268.
125. SPEIGHT, J. G., *Handbook of petroleum product analysis*, John Wiley & Sons, Inc., 2002, 351-362.

126. STOEPLER, M.; KURFURST, U.; Introduction of slurry samples into the graphite furnace, in: KURFURST, U.; *Solid sample analysis-Direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1998, 1-19.
127. SUN, H. W.; YANG, L. L.; ZHANG, D. Q.; SUN, J. M.; Direct determination of cadmium at parts-per-billion level in waters by derivative atomic absorption spectrometry using atom trapping technique, *Talanta* 22 (1997) 1979-1986.
128. SUN, H. W.; YANG, L. L.; ZHANG, D. Q.; WANG, W. X.; SUN, J. M.; Determination of lead traces in water and liqueurs by derivative atom trapping flame atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 646-651.
129. SURYANARAYANA, C.; Mechanical alloying and milling, *Prog. Mat. Sci.* 46 (2001) 1-184.
130. TARLEY, C. R. T.; FIGUEIREDO, E. C.; MATOS, G. D.; Thermospray flame furnace-AAS determination of copper after on-line sorbent preconcentration using a system optimized by experimental designs, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1337-1342.
131. TAYLOR, J. H.; BARTELS, T. T.; CRUMP, N. L.; Behavior of metal particles compared to organometallic compounds measured by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1780-1784.
132. TEIXEIRA, R.; ARRUDA, M. A. Z.; A sensitive method for cadmium determination using as on-line polyurethane foam preconcentration system and thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.* 20 (2004) 961-966.
133. TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M.; Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
134. UCHIDA, T.; IIDA, C.; KOJIMA, I.; Discrete nebulization in atomic absorption spectrometry with a long absorption tube, *Anal. Chim. Acta* 113 (1980) 361-364.
135. VENGHIATTIS, A. A.; A new method for the atomization of solid samples for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 23 (1967) 67-78.
136. VANHAECKE, F.; RESANO, M.; VERSTRAETE, M.; MOENS, L.; DAMS, R.; Multielement analysis of polyethylene using sampling electrothermal vaporization ICP mass spectrometry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4310-4316.
137. VESTAL, M. L.; FERGUSON, G. F.; Thermospray liquid chromatograph/mass spectrometer interface with direct electrical heating of the capillary, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2373-2378.
138. WATLING, R. J.; The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony selenium and mercury, *Anal. Chim. Acta* 94 (1977) 181-186.
139. WATLING, R. J.; The use of a slotted tube for the determination of lead, zinc, cadmium, bismuth, cobalt, manganese and silver by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 97 (1978) 395-398.
140. WATLING, R. J.; The use of a slotted tube for the analysis of trace metals in fresh water, *Water S. A.* 3 (1977) 218-220.
141. WELZ, B.; Atomic absorption spectrometry-pregnant again after 45 years, *Spectrochim Acta Part B* 54 (1999) 2081-2094.

142. WELZ, B.; MELCHER, M.; Investigation on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell, *Analyst* 108 (1983) 213-224.
143. WELZ, B.; SPERLING, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, 3 ed., Weinheim, Germany, 1999, (a) 149-219, (b) 252-256, (c) 261-263, (d) 477-573.
144. WEN, X.; WU, P.; XU, K.; WANG, J.; HOU, X.; On-line precipitation-dissolution in knotted reactor for thermospray flame furnace AAS for determination of ultratrace cadmium, *Microchem. J.* 91 (2009) 193-196.
145. WILLIS, J. B.; Atomic absorption spectrometry analysis by direct introduction of powders into the flame, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1752-1758.
146. WONDIMU, T.; GOESSLER, W.; IRGOLIC, K. J.; Microwave of "residual fuel oil" (NIST SRM 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 367 (2000) 35-42.
147. WU, P.; ZHANG, Y.; LV, Y.; HOU, X.; Cloud pint extraction-thermospray flame quartz furnace atomic absorption spectrometry for determination of ultratrace cadmium in water and urine, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 1310-1314.
148. ZEISLER, R.; Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 376-379.
149. ZHANG, D. Q.; LI, C. M.; YANG, L. L.; SUN, H. W.; Determination of cadmium in vegetables by derivative flame atomic absorption spectrometry with the atom trapping technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1155-1158.
150. ZHANG, J.; LI, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Q.; YANG, Y.; Determination of silicon, iron and vanadium in petroleum coke by microwave digestion-microwave torch atomic emission spectrometry, *Petrol. Sci. Technol.* 25 (2007) 443-451.
151. ZLOTORZYNSKI, A.; The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25 (1995) 43-76.